

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2001年 4月24日  
Date of Application:

出願番号 特願2001-125585  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2001-125585]

出願人 ソニーケミカル株式会社  
Applicant(s):

2003年10月 8日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



**【書類名】** 特許願

**【整理番号】** 00-0220

**【あて先】** 特許庁長官殿

**【国際特許分類】** C08J 7/00

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 栃木県鹿沼市さつき町 1 8 ソニーケミカル株式会社  
第 1 工場内

**【氏名】** 野村 麻美子

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 千葉県千葉市花見川区作新台 4 丁目 1 7 の 1

**【氏名】** 長谷川 匡俊

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 栃木県鹿沼市さつき町 1 8 ソニーケミカル株式会社  
第 1 工場内

**【氏名】** 石井 淳一

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 栃木県鹿沼市さつき町 1 8 ソニーケミカル株式会社  
第 1 工場内

**【氏名】** 赤松 正

**【特許出願人】**

**【識別番号】** 000108410

**【氏名又は名称】** ソニーケミカル株式会社

**【代理人】**

**【識別番号】** 100102875

**【住所又は居所】** 東京都港区虎ノ門 1 丁目 2 番 1 8 号虎ノ門興業ビル 3 階

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 石島 茂男

**【電話番号】** 03-3592-8691

**【選任した代理人】****【識別番号】** 100106666**【住所又は居所】** 東京都港区虎ノ門 1 丁目 2 番 1 8 号虎ノ門興業ビル 3  
階**【弁理士】****【氏名又は名称】** 阿部 英樹**【電話番号】** 03-3592-8691**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 040051**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9801419**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

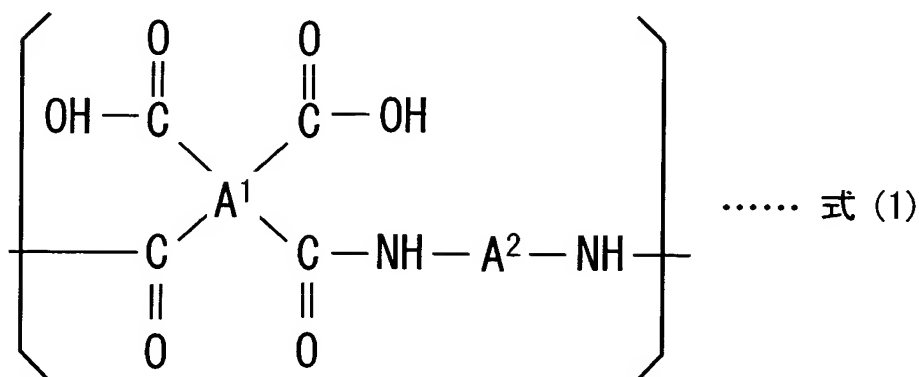
【発明の名称】 樹脂組成物及び樹脂組成物製造方法

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式（1）に示される重合構造単位を有し、イミド化されたポリイミド前駆体と、感光剤とを有する樹脂組成物であって、

前記ポリイミド前駆体のイミド化率が7.5%以上36%以下である樹脂組成物。

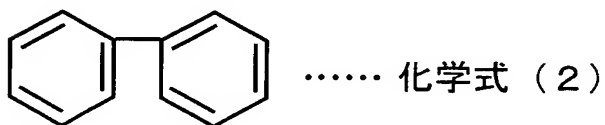
【化 1】



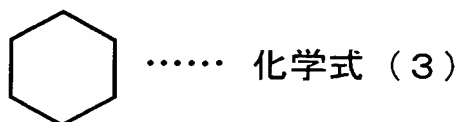
(上記式(1)中のA<sup>1</sup>で示される化学構造は芳香族化合物を含み、A<sup>2</sup>で示される化学構造は脂環式化合物を含む。)

【請求項 2】 前記式（１）中の A<sup>1</sup>で示される化学構造が、下記化学式（２）で示されるビフェニルであり、前記式（１）中の A<sup>2</sup>で示される化学構造が下記化学式（３）で示されるシクロヘキサンである請求項 1 記載の樹脂組成物。

【化2】



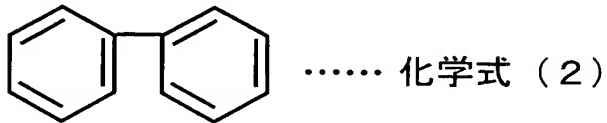
【化3】



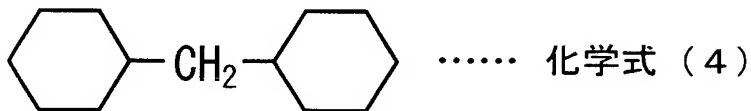
【請求項3】 前記式（1）中のA<sup>1</sup>で示される化学構造が、下記化学式（2）

）で示されるビフェニルであり、前記式（１）中の  $A^2$  で示される化学構造が、下記式化学（４）で示される 4, 4' -メチレンビスシクロヘキサンである請求項 1 記載の樹脂組成物。

【化 4】

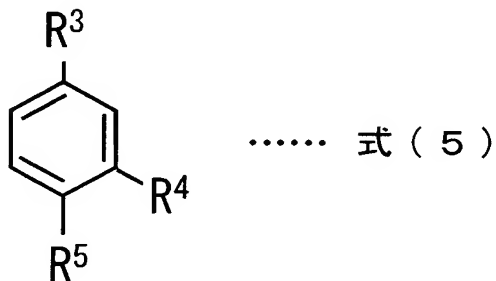


【化 5】



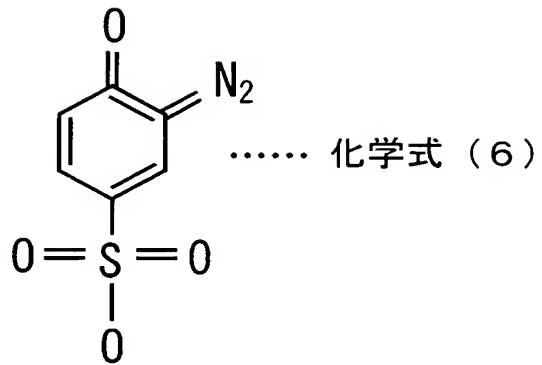
【請求項 4】前記感光剤が下記式（５）に示される *o* -キノンジアジド化合物を主成分とする請求項 1 記載の樹脂組成物。

【化 6】

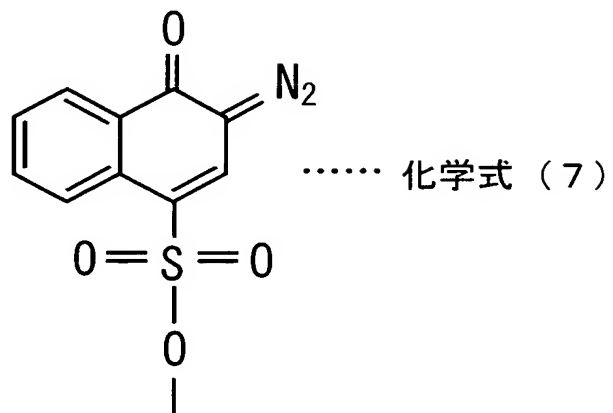


（上記式（５）中の置換基  $R^3$  はメチル基、水酸基、メチルケトン基、シアン基、下記化学式（６）～（８）に示される置換基からなる群から選択されるいずれか一つの置換基である。式（５）中の置換基  $R^4$  は水素、下記化学式（６）～（８）に示される置換基からなる群から選択されるいずれか一つの置換基である。式（５）中の置換基  $R^5$  は水素、下記化学式（６）～（１１）に示される置換基からなる群から選択されるいずれか一つの置換基である。置換基  $R^3 \sim R^5$  のうち、少なくとも一つの置換基は下記化学式（６）～（８）に示される置換基からなる群より選択されるいずれか一つの置換基である。）

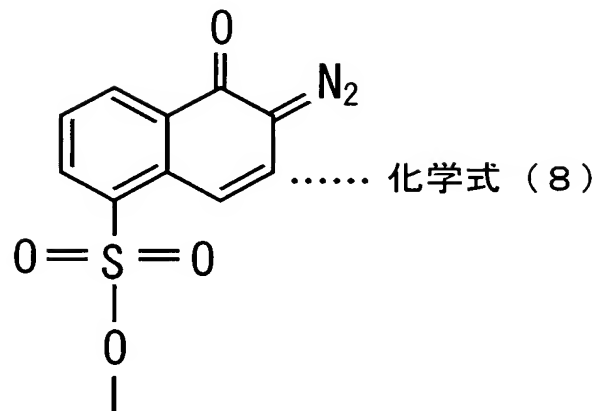
【化 7】



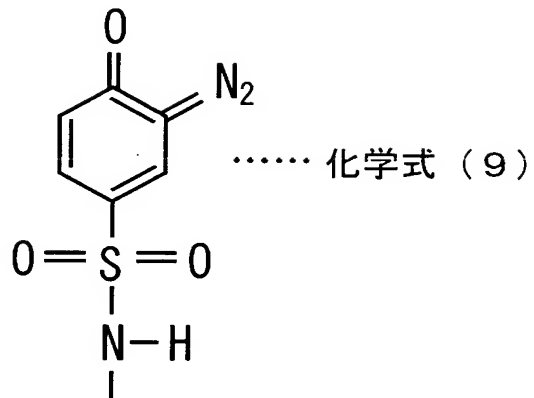
【化 8】



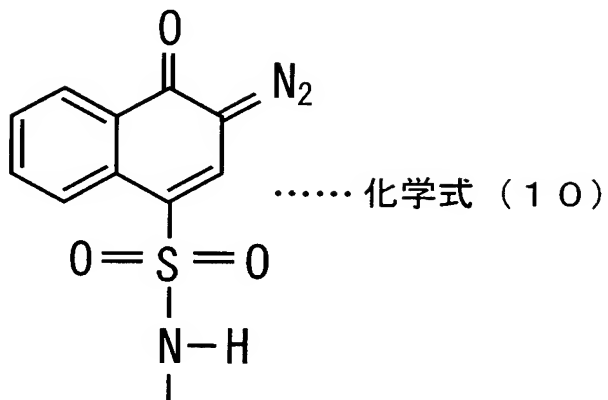
【化 9】



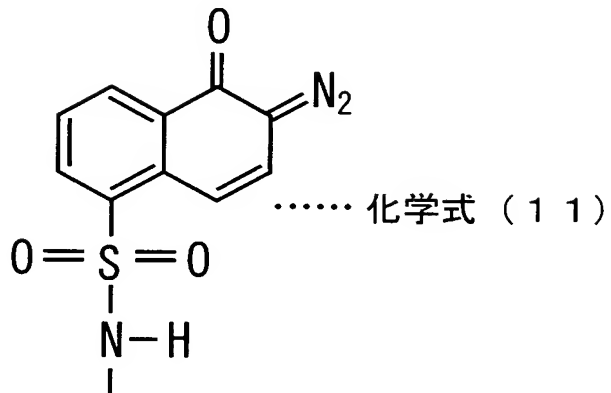
【化 10】



【化 11】

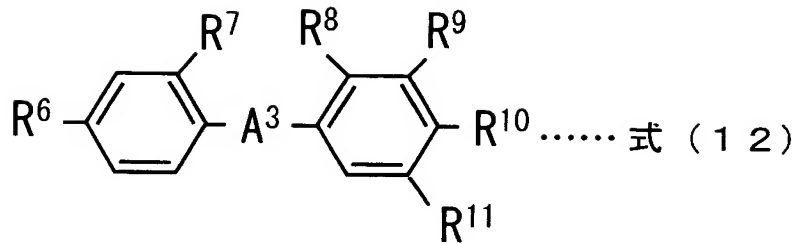


【化 12】



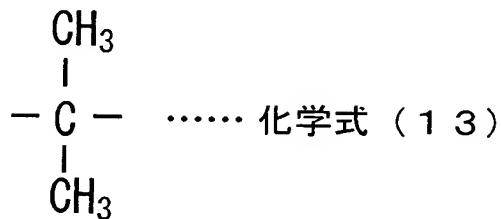
【請求項 5】 前記感光剤が下記式 (12) に示される *o*-キノンジアジド化合物を主成分とする請求項 1 記載の樹脂組成物。

## 【化 1 3】

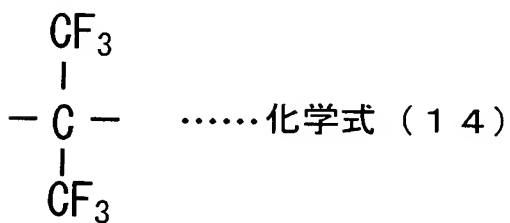


(式 (1 2) 中の化学構造  $A^3$  は酸素、スルホニル基、ケトン基、下記化学式 (1 3)、(1 4) で示される化合構造からなる群より選択されるいずれか一つの化学構造からなる。上記 (1 2) 中置換基  $R^6 \sim R^{11}$  は水素、水酸基、下記化学式 (6) ~ (1 1) に示される置換基からなる群より選択されるいずれか一つの置換基であり、かつ、置換基  $R^6 \sim R^{11}$  のうち、少なくとも一つの置換基は、下記化学式 (6) ~ (8) に示す化合物からなる群より選択されるいずれか一つの置換基である。)

## 【化 1 4】

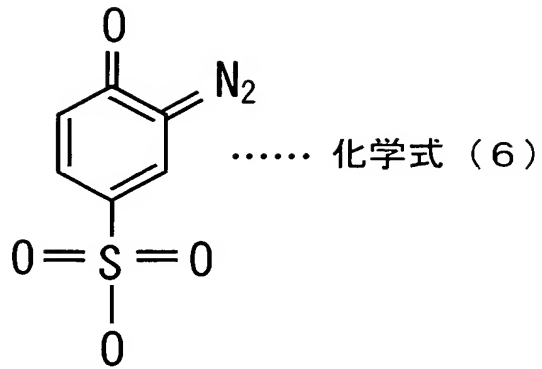


## 【化 1 5】

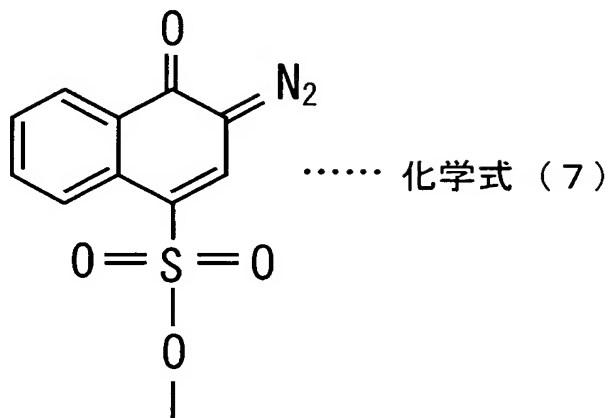




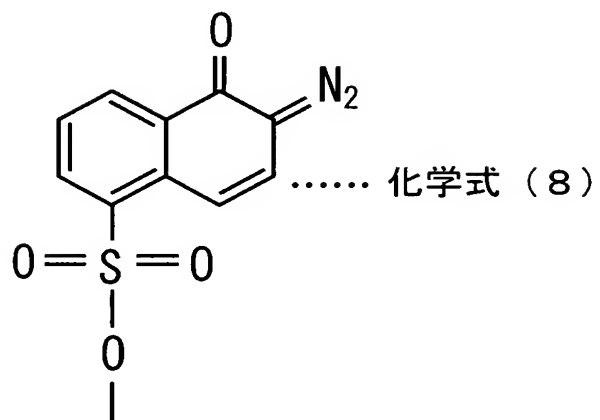
【化 1 6】



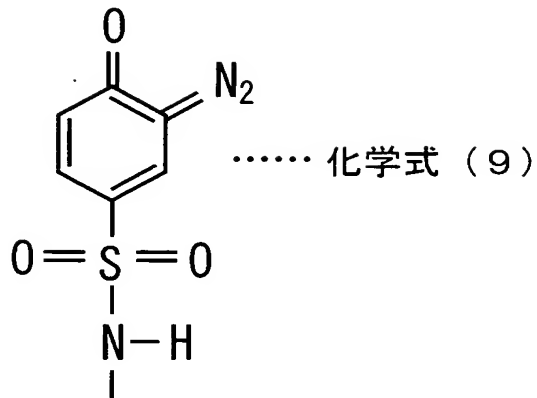
【化 1 7】



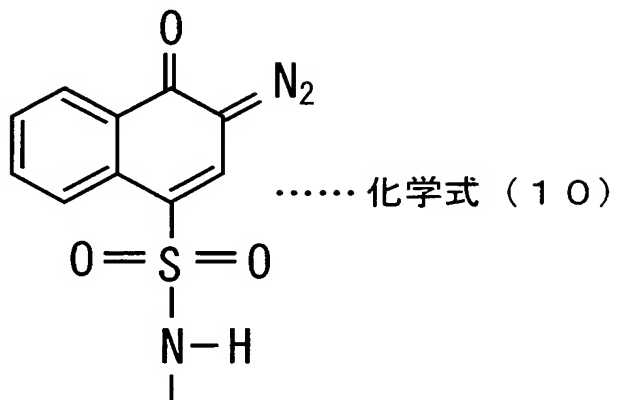
【化 1 8】



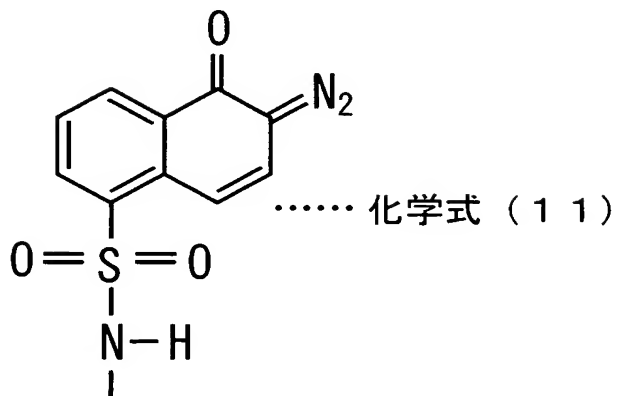
【化 1 9】



【化 2 0】

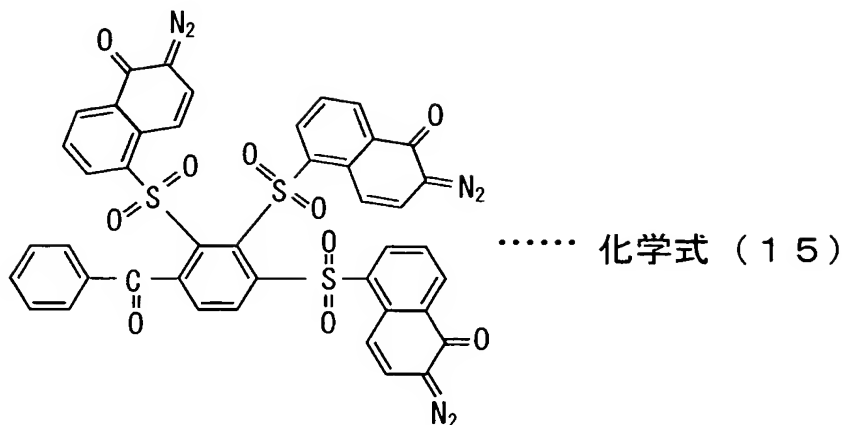


【化 2 1】



【請求項 6】 前記 *o*-キノンジアジド化合物が下記化学式 ( 1 5 ) で示される 2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン *o*-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルである請求項 5 記載の樹脂組成物。

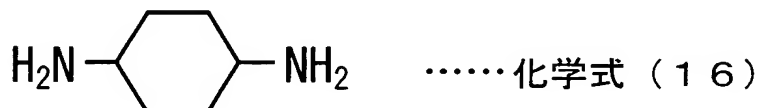
## 【化 2 2】



【請求項 7】 請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項記載の樹脂組成物を対象物に塗布して樹脂膜を形成する塗布工程と、前記樹脂膜を露光して潜像を形成する露光工程と、前記樹脂膜を現像する現像工程と、前記樹脂膜を加熱し、前記ポリイミド前駆体をイミド化するイミド化工程とを有する樹脂膜形成方法。

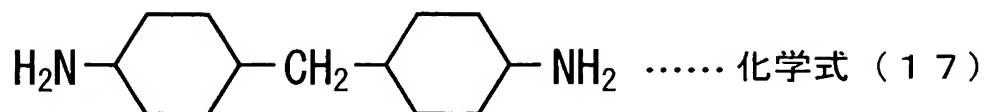
【請求項 8】 下記化学式 (16) で示される 1,4-ジアミノシクロヘキサンと芳香族酸二無水物とを溶媒中で反応させて塩を形成し、前記塩を含有する樹脂溶液を 80℃以上 150℃以下の温度で反応させた後、前記樹脂溶液を 160℃以上 250℃以下の温度で所望のイミド化率まで反応させ、更に、前記樹脂溶液に感光剤を添加して樹脂組成物とする樹脂組成物製造方法。

## 【化 2 3】



【請求項 9】 下記化学式 (17) で示される 4,4'-メチレンビスシクロヘキシルアミンと芳香族酸二無水物とを溶媒中で反応させて塩を形成し、前記塩を含有する樹脂溶液を 80℃以上 150℃以下の温度で反応させた後、前記樹脂溶液を 160℃以上 250℃以下の温度で所望のイミド化率まで反応させ、更に、前記樹脂溶液に感光剤を添加して樹脂組成物とする樹脂組成物製造方法。

## 【化 2 4】



## 【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は樹脂膜を有する配線基板の技術に関し、特に、金属配線上の樹脂膜をパターンニングする技術に関する。

## 【 0 0 0 2】

## 【従来の技術】

従来より、ポリイミド前駆体を含有する樹脂組成物を加熱によりイミド化し、得られるポリイミド樹脂は半導体や回路基板などの絶縁膜（樹脂膜）として広く用いられている。

## 【 0 0 0 3】

近年では、ポリイミド樹脂に感光性を付与し、ポリイミド樹脂からなる樹脂膜を露光によってパターンニングする方法が試みられているが、一般に広く用いられている芳香族ポリイミドは分子内共役及び電荷移動錯体形成により著しく着色しており、紫外線から可視領域に至る広い波長領域で光透過率が著しく低く、露光によるパターンニングが困難である。

## 【 0 0 0 4】

イミド化前のポリイミド前駆体の状態では、イミド化後の状態に比べ光透過率が高い。しかしながら、回路基板などのように樹脂膜の膜厚が  $10\ \mu\text{m}$  以上にする場合には、芳香族ポリイミドの前駆体の光透過率が十分ではなく、通常のパターンニングに用いられる g 線（波長  $436\ \text{nm}$ ）や i 線（波長  $365\ \text{nm}$ ）を用いて精密なパターンニングをすることができない。

## 【 0 0 0 5】

また、ポリイミド前駆体はポリイミド樹脂に比べて現像液に対する溶解性が高く、現像の工程で露光部分だけではなく、未露光部分も溶解する場合がある。い

ずれにしても、ポリイミド樹脂からなる樹脂膜を、露光、現像によって精度良くパターンニングを行うことは困難であった。

#### 【0 0 0 6】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記従来技術の不都合を解決するために創作されたものであり、その目的は、膜厚の厚い場合でも精密なパターンを形成可能な樹脂組成物を得ることである。

#### 【0 0 0 7】

##### 【課題を解決するための手段】

先ず、本発明の構成要件として用いているポリイミドのイミド化率について説明する。

上記式（1）で示す重合構造単位を有するポリイミド前駆体は、その化学構造中にイミド環を有していないが、該ポリイミド前駆体がイミド化した場合は脱水閉環によりイミド環が形成される。また、式（1）中の $A^2$ はイミド化前とイミド化後とで化学構造に変化が起こらない。

#### 【0 0 0 8】

本発明者等は上記のようなイミド化の化学構造変化に着目し、上記式（1）の重合構造単位を有するポリイミド前駆体のイミド化の程度（イミド化率）を下記式（a）のように定義した。

#### 【0 0 0 9】

式（a）：イミド化率（％）＝ $(P S_1 / P S_2) / (P I_1 / P I_2) \times 100$

上記式（a）中の $P S_1$ 、 $P S_2$ はポリイミド前駆体をFT-IR法（フーリエ変換赤外線分光法）により分析した場合の吸光度を、 $P I_1$ 、 $P I_2$ は、ポリイミド前駆体を完全にイミド化させた場合（ポリイミド）のFT-IR法による吸光度をそれぞれ示しており、 $P S_1$ 、 $P I_1$ はそれぞれイミド環由来の吸光度を、 $P I_2$ 、 $P S_2$ はそれぞれ式（1）中の化学構造 $A^2$ 由来の吸光度を示している。

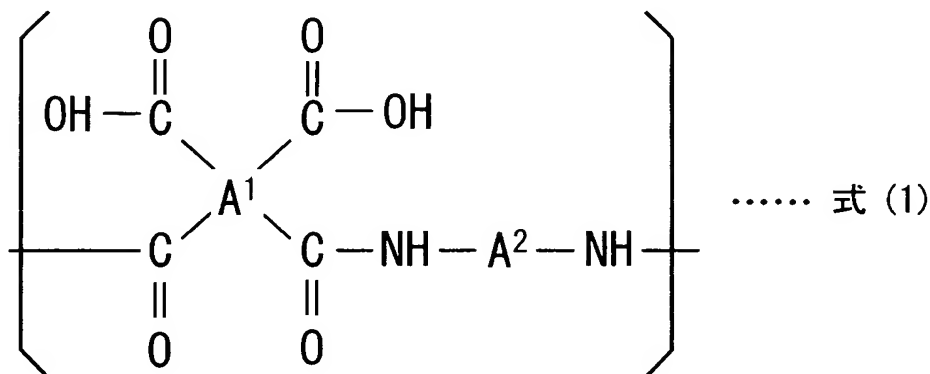
尚、本発明では、イミド化率が0％のポリイミド前駆体だけではなく、イミド化率36％以下のポリイミド前駆体をポリイミド前駆体と称している。

#### 【0 0 1 0】

上記知見に基づいてなされた請求項 1 記載の発明は、下記式 (1) に示される重合構造単位を有し、イミド化されたポリイミド前駆体と、感光剤とを有する樹脂組成物であって、前記ポリイミド前駆体のイミド化率が 7.5% 以上 36% 以下の樹脂組成物である。

【0011】

【化 25】



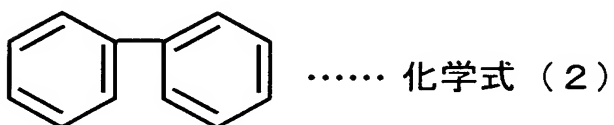
【0012】

(上記式 (1) 中の  $\text{A}^1$  で示される化学構造は芳香族化合物を含み、 $\text{A}^2$  で示される化学構造は脂環式化合物を含む。)

請求項 2 記載の発明は、請求項 1 記載の樹脂組成物であって、前記式 (1) 中の  $\text{A}^1$  で示される化学構造が、下記化学式 (2) で示されるビフェニルであり、前記式 (1) 中の  $\text{A}^2$  で示される化学構造が下記化学式 (3) で示されるシクロヘキサンである樹脂組成物である。

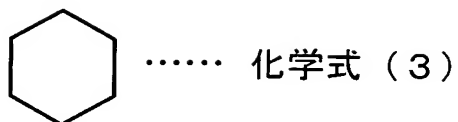
【0013】

【化 26】



【0014】

【化 2 7】

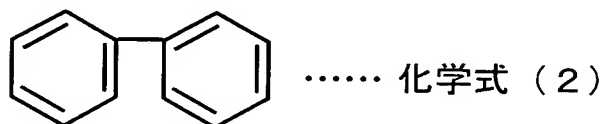


【0 0 1 5】

請求項 3 記載の発明は、請求項 1 記載の樹脂組成物であって、前記式 (1) 中の A<sup>1</sup> で示される化学構造が、下記化学式 (2) で示されるビフェニルであり、前記式 (1) 中の A<sup>2</sup> で示される化学構造が、下記化学式 (4) で示される 4, 4' - メチレンビスシクロヘキサンである樹脂組成物である。

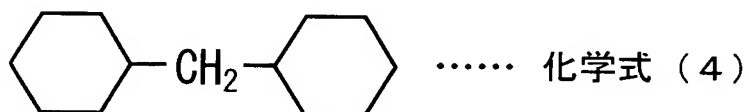
【0 0 1 6】

【化 2 8】



【0 0 1 7】

【化 2 9】

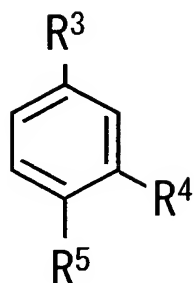


【0 0 1 8】

請求項 4 記載の発明は、請求項 1 記載の樹脂組成物であって、前記感光剤が下記式 (5) に示される *o* - キノンジアジド化合物を主成分とする樹脂組成物である。

【0 0 1 9】

【化 3 0】



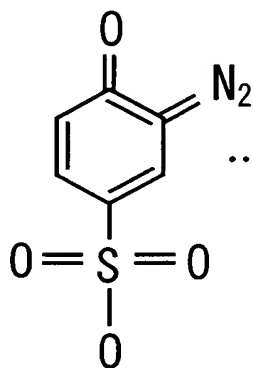
..... 式 ( 5 )

【0 0 2 0】

(上記式 ( 5 ) 中の置換基  $R^3$  はメチル基、水酸基、メチルケトン基、シアン基、下記化学式 ( 6 ) ~ ( 8 ) に示される置換基からなる群から選択されるいずれか一つの置換基である。式 ( 5 ) 中の置換基  $R^4$  は水素、下記化学式 ( 6 ) ~ ( 8 ) に示される置換基からなる群から選択されるいずれか一つの置換基である。式 ( 5 ) 中の置換基  $R^5$  は水素、下記化学式 ( 6 ) ~ ( 11 ) に示される置換基からなる群から選択されるいずれか一つの置換基である。置換基  $R^3 \sim R^5$  のうち、少なくとも一つの置換基は下記化学式 ( 6 ) ~ ( 8 ) に示される置換基からなる群より選択されるいずれか一つの置換基である。)

【0 0 2 1】

【化 3 1】

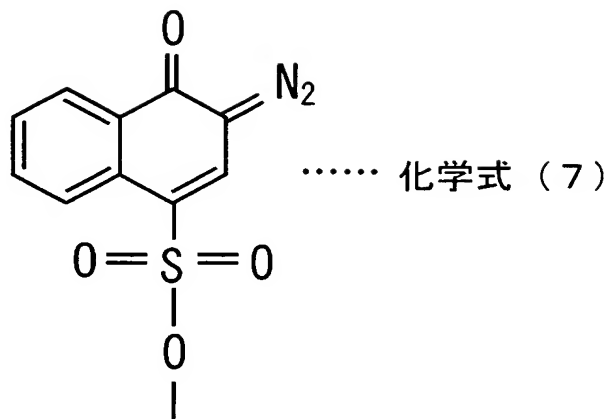


..... 化学式 ( 6 )

【0 0 2 2】

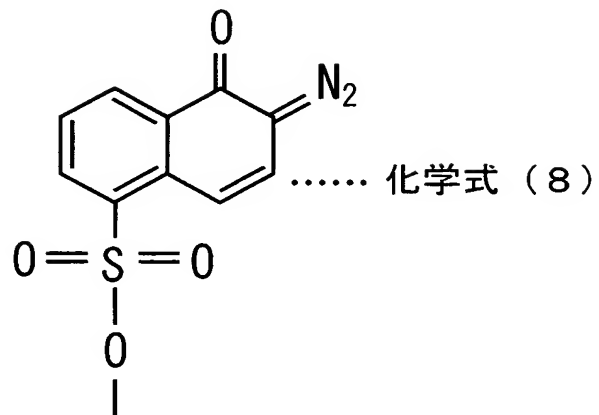


【化 3 2】



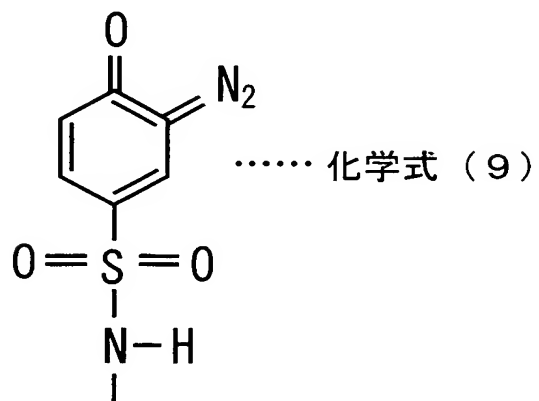
【0 0 2 3】

【化 3 3】



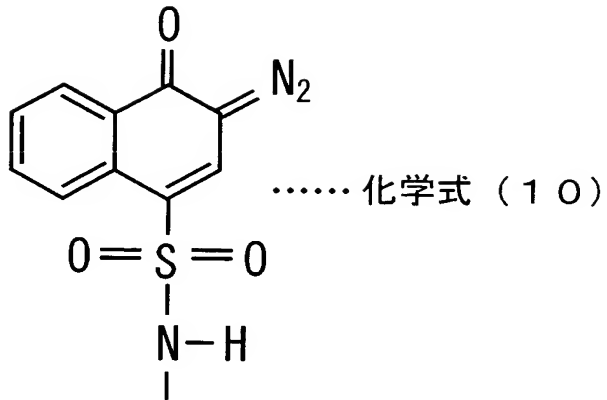
【0 0 2 4】

【化 3 4】



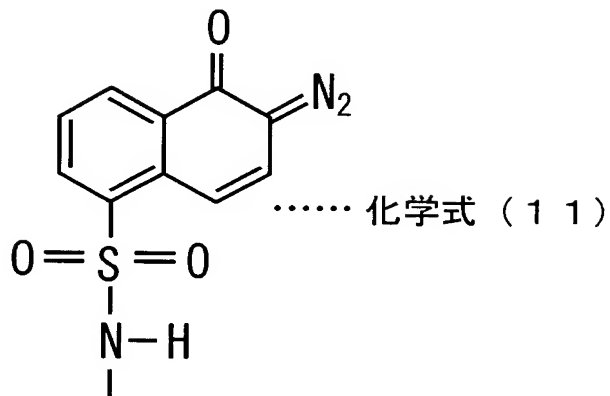
【0 0 2 5】

【化 3 5】



【0026】

【化 3 6】

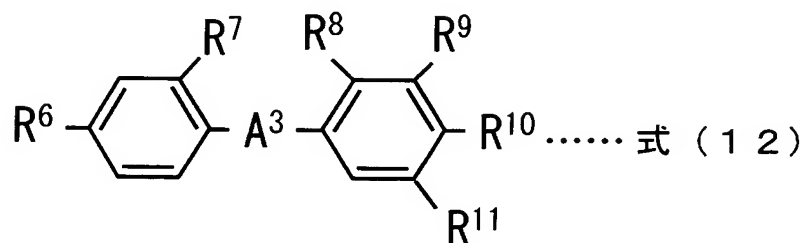


【0027】

請求項 5 記載の発明は、請求項 1 記載の樹脂組成物であって、前記感光剤が下記式 (12) に示される *o*-キノンジアジド化合物を主成分とする樹脂組成物である。

【0028】

【化 3 7】

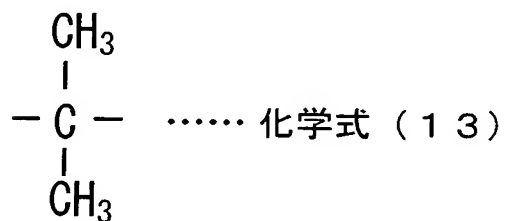


## 【0 0 2 9】

(式 (1 2) 中の化学構造 A<sup>3</sup>は酸素、スルホニル基、ケトン基、下記化学式 (1 3)、(1 4) で示される化合構造からなる群より選択されるいずれか一つの化学構造からなる。上記 (1 2) 中置換基 R<sup>6</sup>~R<sup>11</sup>は水素、水酸基、下記化学式 (6) ~ (1 1) に示される置換基からなる群より選択されるいずれか一つの置換基であり、かつ、置換基 R<sup>6</sup>~R<sup>11</sup>のうち、少なくとも一つの置換基は、下記化学式 (6) ~ (8) に示す化合物からなる群より選択されるいずれか一つの置換基である。)

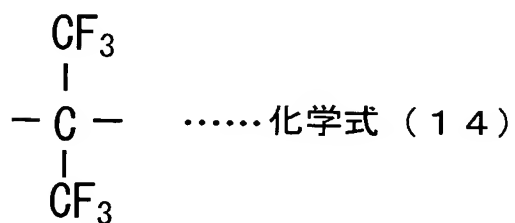
## 【0 0 3 0】

## 【化 3 8】



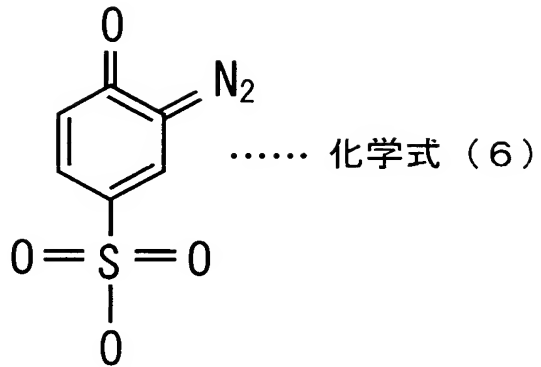
## 【0 0 3 1】

## 【化 3 9】



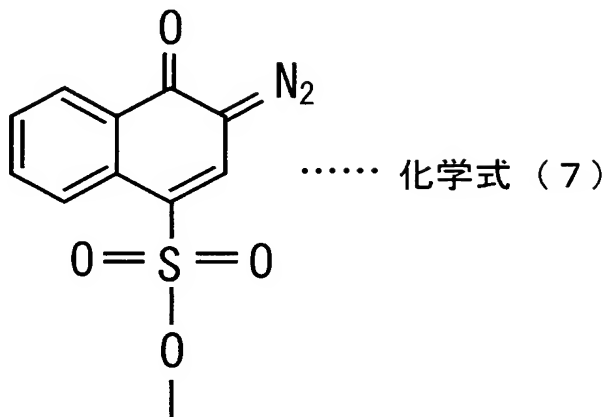
## 【0 0 3 2】

【化 4 0】



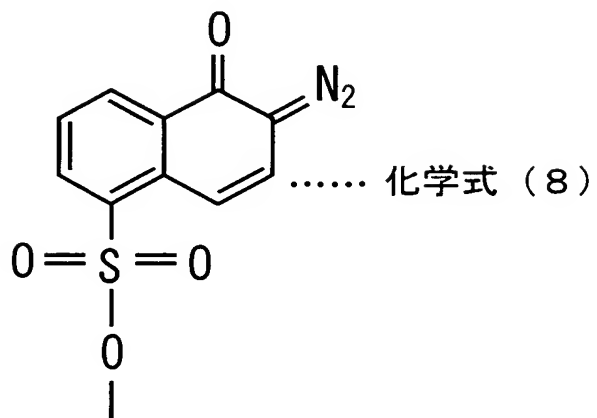
【0 0 3 3】

【化 4 1】



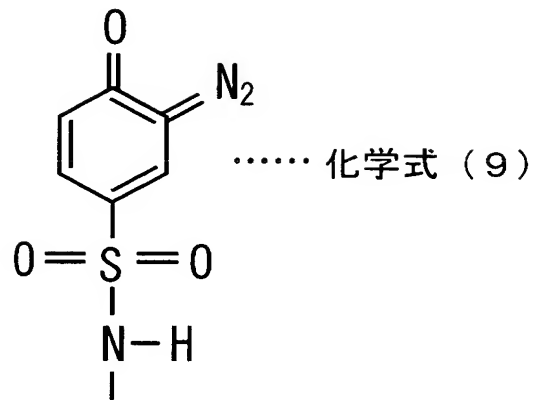
【0 0 3 4】

【化 4 2】



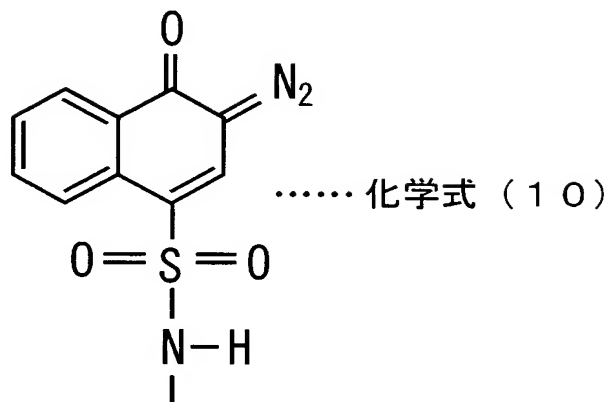
【0 0 3 5】

【化 4 3】



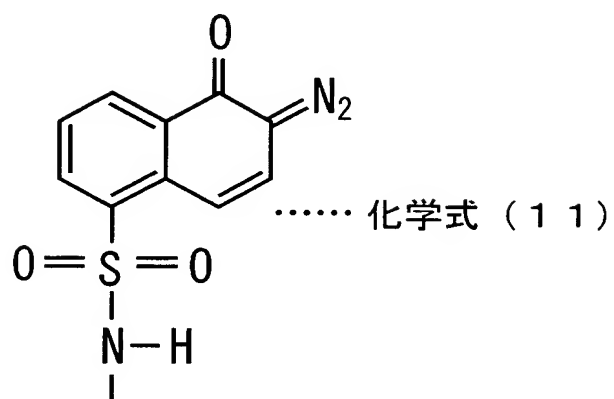
【0 0 3 6】

【化 4 4】



【0 0 3 7】

【化 4 5】



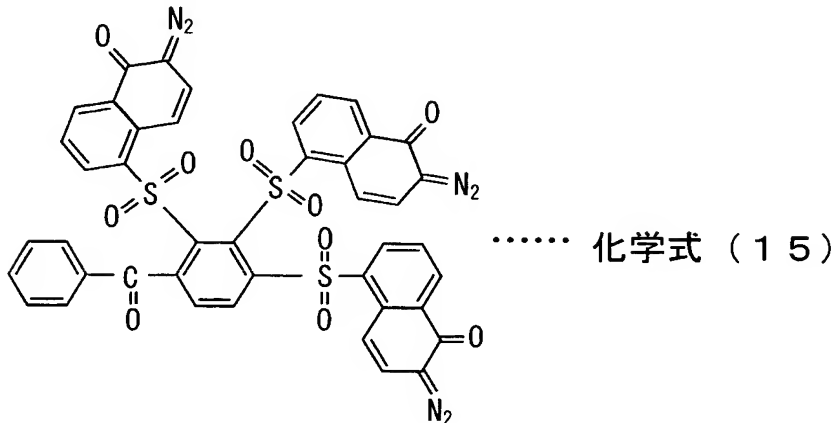
【0 0 3 8】

請求項 6 記載の発明は、請求項 5 記載の樹脂組成物であって、前記 *o*-キノン

ジアジド化合物が下記化学式（15）で示される 2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン *o*-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルである樹脂組成物である。

【0039】

【化46】



【0040】

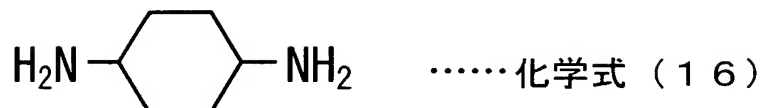
請求項7記載の発明は樹脂膜形成方法であって、請求項1乃至請求項6のいずれか1項記載の樹脂組成物を対象物に塗布して樹脂膜を形成する塗布工程と、前記樹脂膜を露光して潜像を形成する露光工程と、前記樹脂膜を現像する現像工程と、前記樹脂膜を加熱し、前記ポリイミド前駆体をイミド化するイミド化工程とを有する樹脂膜形成方法である。

【0041】

請求項8記載の発明は、樹脂組成物製造方法であって、下記化学式（16）で示される 1, 4-ジアミノシクロヘキサンと芳香族酸二無水物とを溶媒中で反応させて塩を形成し、前記塩を含有する樹脂溶液を 80℃以上 150℃以下の温度で反応させた後、前記樹脂溶液を 160℃以上 250℃以下の温度で所望のイミド化率まで反応させ、更に、前記樹脂溶液に感光剤を添加して樹脂組成物とする樹脂組成物製造方法である。

【0042】

【化 4 7】

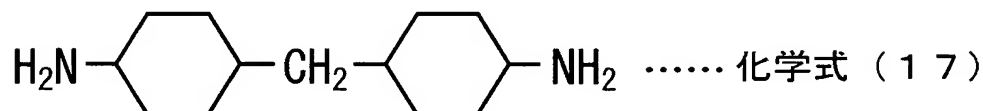


【0 0 4 3】

請求項 9 記載の発明は樹脂組成物製造方法であって、下記化学式 (17) で示される 4, 4' -メチレンビスシクロヘキシルアミンと芳香族酸二無水物とを溶媒中で反応させて塩を形成し、前記塩を含有する樹脂溶液を 80℃以上 150℃以下の温度で反応させた後、前記樹脂溶液を 160℃以上 250℃以下の温度で所望のイミド化率まで反応させ、更に、前記樹脂溶液に感光剤を添加して樹脂組成物とする樹脂組成物製造方法である。

【0 0 4 4】

【化 4 8】



【0 0 4 5】

尚、上記式 (1) 中の化学構造 A<sup>1</sup>に結合する炭素のうち、少なくとも一つは該芳香族中のベンゼン環に結合している。上記式 (1) 中の A<sup>2</sup>の化学構造中には芳香族化合物は含まれない。

【0 0 4 6】

また、A<sup>2</sup>に示す化学構造に結合する 2つの窒素のうち少なくとも一方の窒素が化学構造 A<sup>2</sup>中の脂環式化合物に結合する場合や、少なくとも一方の窒素が化学構造 A<sup>2</sup>中の脂環式化合物の置換基に結合する場合がある。また、A<sup>2</sup>に示す化学構造は、環状構造が炭素からなる同素環式化合物だけではなく、複素環式化合物である場合も含まれる。

【0 0 4 7】

本発明は上記のように構成されており、本発明に用いられるポリイミド前駆体の化学構造 A<sup>2</sup>中にはベンゼン環が含まれておらず、g 線 (波長 436 nm) や

i 線（波長 365 nm）等の紫外線を含む広い波長領域で高い透光性を有するので、樹脂組成物を用いて膜厚 10  $\mu$ m 以上の樹脂膜を形成した場合でも、紫外線照射により潜像を形成することができる（露光）。

#### 【0048】

また、樹脂組成物中のポリイミド前駆体はイミド化によってアルカリに対する溶解性が低くされているので、一般に広く用いられているアルカリ溶液を現像液に用いた場合でも未露光部分は溶解しない。

樹脂組成物のイミド化率が 10 % を超える場合には、樹脂組成物のアルカリ溶解性が特に低く、未露光部分の残存率が高くなるので、樹脂組成物のパターンニング性が特に高くなる。

#### 【0049】

上記式（1）中の化学構造 A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>によってパターンニングに適切なイミド化率は異なるが、イミド化率が 7.5 % 以上 36 % 以下、より好ましくは 7.5 % 以上 20 % 未満であれば、種々の化学構造 A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>のポリイミド前駆体についてパターンニングを行うことができる。

#### 【0050】

ポリイミド前駆体をイミド化させる方法としては、樹脂組成物を加熱する方法以外にも、例えば、ポリイミド前駆体を化学的にイミド化させる方法も用いることができる。

#### 【0051】

##### 【発明の実施の形態】

先ず、本発明の樹脂組成物の製造工程の一例を説明する。

芳香族酸二無水物と脂環式ジアミンとを溶媒中で反応させ、芳香族酸二無水物と脂環式ジアミンとからなる塩を含有する樹脂溶液を作成する。次いで、この樹脂溶液を攪拌しながら 80℃ 以上 150℃ 以下に昇温させ、その温度を維持した状態で所定時間攪拌を続ける。

#### 【0052】

塩の一部が溶解し始めたところで樹脂溶液を室温まで戻し、樹脂溶液を室温で更に数時間攪拌すると、樹脂溶液中の芳香族酸二無水物と 1, 4-ジアミノシク



ロヘキサンとが重合し、樹脂溶液中で上記式（１）に示される重合構造単位を有するポリイミド前駆体が形成される。次いで、その樹脂溶液を所定温度（１６０℃以上２５０℃以下）に昇温させ、樹脂溶液を攪拌しながらその温度を所定時間維持すると、樹脂溶液中のポリイミド前駆体がイミド化し、イミド化率が７．５％以上３６％のポリイミド前駆体を得られる。

#### 【００５３】

その樹脂溶液に感光剤である *o*-キノンジアジド化合物を添加すると、本発明の樹脂組成物が得られる。

次に、本発明の樹脂組成物を用いて樹脂膜を形成する工程について説明する。

#### 【００５４】

図１（ａ）の符号１１はベースフィルムを示しており、ベースフィルム１１の一面には金属配線１５が配置されている。金属配線１５は所定形状にパターニングされた金属箔からなる。同図の符号１５aは、金属配線１５のうち、パターニングによって幅広にされた部分を示している。

#### 【００５５】

ベースフィルム１１の金属配線１５が配置されている側の表面に、本発明の樹脂組成物を一定量塗布、乾燥すると、樹脂組成物からなる塗布層（樹脂膜）１６が形成される（図１（b））。

#### 【００５６】

図１（c）の符号２０はマスクフィルムを示している。マスクフィルム２０は透明な基材２１を有している。基材２１の表面には不透明な薄膜からなる遮光部２２と、該遮光部２２間に位置し、光を透過させる透過部２５とが配置されている。

#### 【００５７】

透過部２５は金属配線１５の幅広の部分１５aに対応する位置に配置されており、透過部２５の径は金属配線１５の幅広の部分１５aの径よりも小さくされている。

ベースフィルム１１の塗布層１６が形成された側の面に、マスクフィルム２０の遮光部２２と透過部２５とが配置された面を向け、透過部２５と金属配線１５

の幅広の部分 1 5 a とが互いに対向するように位置合せを行う。

#### 【0 0 5 8】

次いで、マスクフィルム 2 0 の塗布層 1 6 と対向する側とは反対側の面に紫外線 3 0 を照射すると、マスクフィルム 2 0 の遮光部 2 2 が位置する部分では紫外線 3 0 が遮断されるが、透過部 2 5 が位置する部分では紫外線 3 0 が透過され、塗布層 1 6 の透過部 2 5 が位置する部分に紫外線 3 0 が照射される（図 2（d））。

#### 【0 0 5 9】

塗布層 1 6 中のポリイミド前駆体は感光剤である  $\alpha$ -キノンジアジド化合物と相互作用しており、塗布層 1 6 の紫外線 3 0 が照射された部分（露光部分）3 3 では、ポリイミド前駆体に相互作用する  $\alpha$ -キノンジアジド化合物の化学構造が光化学反応によって変化し、ケテンが生じるが、紫外線が照射されなかった部分では  $\alpha$ -キノンジアジド化合物の化学構造が変化しない（図 2（e））。図 2（e）の符号 3 4 は塗布層 1 6 のうち紫外線が照射されなかった部分からなる潜像を示している。

#### 【0 0 6 0】

次いで、全体を現像液であるアルカリ溶液で洗浄すると、露光部分 3 3 中のケテンが現像液中の水分と反応してカルボン酸が生じ、更にこのカルボン酸が現像液中のアルカリ金属イオン又はアンモニウムイオン等と反応することによって露光部分 3 3 が現像液に溶解する（現像）。

#### 【0 0 6 1】

このとき、塗布層 1 6 の潜像 3 4 の部分にはケテンが形成されていないので、現像液と反応しない。また、塗布層 1 6 中のポリイミド前駆体のイミド化率は 7 . 5 % 以上 3 6 % 以下にされているので、ポリイミド前駆体が現像液に溶解することもない。従って、潜像 3 4 は現像液に溶解せずに残る。

#### 【0 0 6 2】

図 2（f）は現像後の状態を示している。露光部分 3 3 が現像工程で除去されることによって塗布層 1 6 には開口 1 9 が形成されており、開口 1 9 底面には金属配線 1 5 の幅広の部分 1 5 a だけが露出している。次いで、全体を焼成すると

、塗布層 16 中のポリイミド前駆体が完全にイミド化され、ポリイミドからなる塗布層 16 が得られる。

#### 【0063】

図 2 (f) の符号 10 はポリイミドからなる塗布層 16 が形成された状態のフレキシブル配線板を示しており、塗布層 16 の開口 19 を介して、金属配線 15 の幅広の部分 15 a に他の電機部品の端子を当接させれば、フレキシブル配線板 10 と電機部品とを電氣的に接続することができる。

#### 【0064】

以下に本発明の樹脂組成物について更に詳細に説明する。

#### 【実施例】

脂環式ジアミンである 1, 4-ジアミノシクロヘキサン 11.4 g (0.1 モル) を溶媒 (N-メチルピロリドン) 867 g に反応容器中で溶解した後、更に、芳香族酸二無水物である 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物の粉末 29.4 g を攪拌しながら除々に添加して白色の錯塩 (塩) を形成し、樹脂溶液を得た。

#### 【0065】

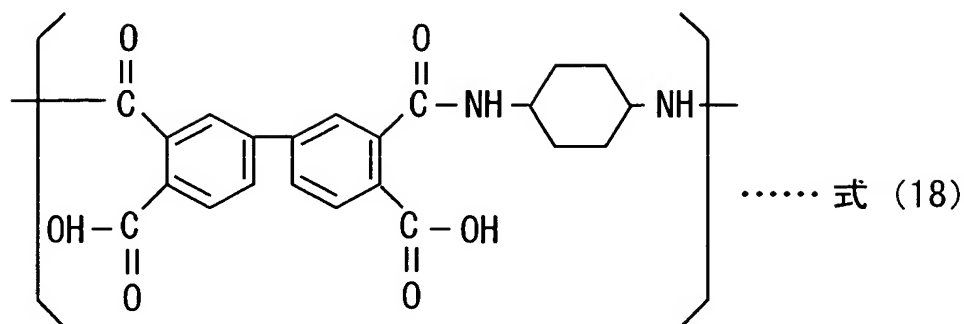
次いで、反応容器をオイルバスに漬け、樹脂溶液を 120℃ に昇温させた後、その温度を維持しながら樹脂溶液を 5 分間攪拌した。白色錯塩の一部が溶解したところで反応容器をオイルバスから外し、更に、樹脂溶液を室温で数時間攪拌し、透明で粘り気の高い樹脂溶液を得た。

#### 【0066】

この樹脂溶液中には上記式 (1) で表される重合構造単位を有するポリイミド前駆体が形成されており、上記式 (1) 中の化学構造 A<sup>1</sup> はビフェニルであり、化学構造 A<sup>2</sup> はシクロヘキサンである。このポリイミド前駆体の重合構造単位を下記式 (18) に示す。

#### 【0067】

## 【化 4 9】



## 【0068】

樹脂溶液をスライドガラスに塗布して塗布層を形成した後、下記表 1 に示す加熱温度で 10 分間加熱を行い、9 種類の試料片を得た。

これらの試料片の塗布層について FT-IR 法によりイミド環由来の吸光度 ( $A_{1780\text{ cm}^{-1}}$  (波数  $1780\text{ cm}^{-1}$  における吸光度) イミド環のカルボニル対称伸縮振動による) と、式 (1) 中  $A^2$  で示される化学構造 (シクロヘキサン) 由来の吸光度 ( $A_{2940\text{ cm}^{-1}}$  (波数  $2940\text{ cm}^{-1}$  における吸光度) シクロヘキサンの CH の伸縮振動による) とをそれぞれ測定し、更に、 $A_{1780\text{ cm}^{-1}}$  の  $A_{2940\text{ cm}^{-1}}$  に対する比  $r$  を求めた。これらの結果を下記表 1 に記載する。

## 【0069】

## 【表 1】

表 1: 吸光度の測定結果 (イミド化率のベースラインの確定)

加熱温度 (°C)	吸光度 ( $A_{1780\text{ cm}^{-1}}$ )	吸光度 ( $A_{2940\text{ cm}^{-1}}$ )	$r$ ( $A_{1780\text{ cm}^{-1}}/A_{2940\text{ cm}^{-1}}$ )
100	0	0	0
120	0.00311	0.0397	0.0784
140	0.00724	0.0395	0.183
160	0.0131	0.0320	0.408
180	0.0138	0.00949	1.46
200	0.0734	0.0257	2.86
220	0.0665	0.0106	6.30
240	0.119	0.0172	6.88
300	0.130	0.0145	8.94

## 【0070】

尚、図3、4はそれぞれ上記表1の加熱温度100℃、300℃の欄に記載した試料片のFT-IRによる吸収スペクトルを示すグラフであり、図3、4の符号Iはイミド環による吸収ピークを、符号Cはシクロヘキサンによる吸収ピークをそれぞれ示している。

## 【0071】

図8は上記試料片について求めた比 $r$ と、加熱温度との関係を示したグラフであり、縦軸は比 $r$ を、横軸は加熱温度(℃)をそれぞれ示している。

図8から明らかなように、加熱温度が200℃以上250℃未満では比 $r$ の増加が大きいが、加熱温度が250℃以上では比 $r$ の増加が少なく、加熱温度300℃以上では、ポリイミド前駆体がほぼ完全にイミド化されていると推測される。

## 【0072】

従って、このポリイミド前駆体のイミド化率100%のときの $A_{1780\text{ cm}^{-1}}(\text{PI}_1)$ の $A_{2940\text{ cm}^{-1}}(\text{PI}_2)$ に対する比 $r(\text{PI}_1/\text{PI}_2)$ は8.94である。

これらの試験片とは別に、ポリイミド前駆体が形成された状態の樹脂溶液を200℃に昇温させ、樹脂溶液を攪拌しながら下記表2の実施例1～5、比較例1～3の欄に記載する加熱時間その温度を維持した。

## 【0073】

加熱後の樹脂溶液100重量部に対してジアゾキノン化合物である2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン $\alpha$ -ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル20重量部をそれぞれ添加し、実施例1～5、比較例1～3の樹脂組成物を作成した。

## 【0074】

【表 2】

表 2: 加熱時間と吸光度、イミド化率の測定結果

	加熱時間 (分)	吸光度 (A1780cm <sup>-1</sup> )	吸光度 (A2940cm <sup>-1</sup> )	比 (r)	イミド 化率 (%)
比較例 1	0	0	0	0	0
比較例 2	1	0.00912	0.0455	0.200	2.24
比較例 3	2	0.0179	0.0427	0.420	4.70
実施例 1	3	0.0278	0.0406	0.685	7.66
実施例 2	4	0.0481	0.0367	1.31	14.7
実施例 3	5	0.0468	0.0343	1.36	15.3
実施例 4	6	0.0594	0.0332	1.79	20.0
実施例 5	7	0.0418	0.0198	2.11	23.6

\* 上記表中比 r は、A1780cm<sup>-1</sup> の欄に記載した吸光度の A2940cm<sup>-1</sup> の欄に記載した吸光度に対する比 (A1780cm<sup>-1</sup>/A2940cm<sup>-1</sup>) を示している。

## 【0075】

実施例 1～5、比較例 1～3 の樹脂組成物を用い、上述した図 1 (a)、(b) の工程で膜厚 8 μm の塗布層 16 をそれぞれ形成した。次いで、塗布層 16 を構成する樹脂組成物について FT-IR 分析を行った。

尚、図 5～6 のグラフは実施例 1～3 の樹脂組成物を用いた場合の FT-IR の吸収スペクトルであり、図 5～6 の符号 I はイミド環による吸収ピークを、符号 C はシクロヘキサンによる吸収ピークをそれぞれ示している。

## 【0076】

FT-IR 法により得られたイミド環由来の吸光度 (A1780 cm<sup>-1</sup> (PS<sub>1</sub>)) と、シクロヘキサン由来の吸光度 (A2940 cm<sup>-1</sup> (PS<sub>2</sub>)) とから、A1780 cm<sup>-1</sup> の A2940 cm<sup>-1</sup> に対する比 r (PS<sub>1</sub>/PS<sub>2</sub>) を求めた。それらの結果を上記表 2 に記載した。尚、図 9 のグラフは比 r の加熱時間との関係を示しており、図 9 の横軸は加熱時間を、縦軸は比 r をそれぞれ示している。

## 【0077】

更に、上記表 2 に記載した比 r (PS<sub>1</sub>/PS<sub>2</sub>) と、該ポリイミド前駆体が完全にイミド化した場合の比 r (PI<sub>1</sub>/PI<sub>2</sub>=8.94) とをそれぞれ上記式 (a) に代入してイミド化率をそれぞれ求めた。それらイミド化率は上記表 2 に記

載した。尚、加熱温度が100℃の場合はイミド環による吸収が見られなかったため、 $A_{1780\text{ cm}^{-1}}$ 、 $A_{2940\text{ cm}^{-1}}$ 共に0として表2に記載した。

#### 【0078】

上記表2から明らかなように、200℃で3分以上5分以下加熱した実施例1～3では、塗布層16のイミド化率は7.5%以上20%未満であり、加熱時間が6分以上の実施例4、5はイミド化率が20%を超えていた。他方、加熱時間が2分以下の比較例1～3はイミド化率が5%未満であった。

#### 【0079】

次に、実施例1～3、比較例1～3の樹脂組成物を用いた場合の塗布層16について、波長300nmから700nmまでの透過率を測定した。

図10は透過率の測定結果を示すグラフであり、図10の縦軸は透過率(%)を、横軸は波長(nm)をそれぞれ示している。また、図10の符号 $T_0 \sim T_2$ はそれぞれ樹脂溶液の加熱時間が0分～2分(比較例1～3)の場合のグラフを示しており、符号 $T_3 \sim T_5$ は樹脂溶液の加熱時間が3分～5分(実施例1～3)の場合のグラフを示している。

#### 【0080】

図10から明らかなように、樹脂溶液の加熱時間が3分以上5分以下(イミド化率7.5%以上20%未満)の実施例1～3は、比較例1～3に比べ短い波長側での透過率が低いが、実施例1～3は波長360nm以上では十分な透過率を示している。これらのことから、実施例1～3の樹脂組成物は、一般に露光に用いられる波長の紫外線(波長436nm、波長365nm)に対して十分な透過性を有していることが確認された。

#### 【0081】

次に、上記工程で作成した塗布層16を上述した図1(c)、図2(d)～(f)に示す工程でパターンニングした後、イミド化させ、9種類のフレキシブル配線板10を得た。これらのフレキシブル配線板10を用いて下記に示す「パターンニング性」、「残存膜厚」の各試験を行った。

#### 【0082】

「パターンニング性」

フレキシブル配線板 1 0 の塗布層 1 6 の表面を目視により観察し、塗布層 1 6 に開口 1 9 が形成されているものを「可」、開口 1 9 が形成されていないものを「不可」とした。

#### 【0 0 8 3】

##### 「残存膜厚」

上記パターンニング性試験において、評価結果が「可」であったフレキシブル配線板 1 0 について、開口 1 9 が位置しない部分の膜厚 ( $\mu\text{m}$ ) を測定した。

それらの測定結果を、上記表 1 に記載したイミド化率と共に下記表 3 に記載する。

#### 【0 0 8 4】

##### 【表 3】

表 3：イミド化率と評価試験結果（A<sup>2</sup>=シクロヘキサンの場合）

	加熱時間 (分)	イミド化 率 (%)	パターニ ング性	残存 膜厚 ( $\mu\text{m}$ )
比較例 1	0	0	不可	—
比較例 2	1	2.24	不可	—
比較例 3	2	4.70	不可	—
実施例 1	3	7.66	可	1
実施例 2	4	14.7	可	6~7
実施例 3	5	15.3	可	6~7
実施例 4	6	20.0	ゲル化	—
実施例 5	7	23.6	析出	—

#### 【0 0 8 5】

上記表 3 から明らかなように、ポリイミド前駆体のイミド化率が 7.5 % 以上 20 % 未満の範囲であった実施例 1 ~ 3 では、優れたパターンニング性が得られた。特に、イミド化率が 10 % を超える実施例 2、3 では、初期膜厚（パターンニング前の膜厚）8  $\mu\text{m}$  に対して、残存膜厚（パターンニング後の膜厚）が 6  $\mu\text{m}$  以上であり、イミド化により塗布層 1 6 の現像液に対する溶解性が十分に低くなっていることが確認された。

#### 【0 0 8 6】



他方、ポリイミド前駆体のイミド化率が7%未満である比較例1～3では、塗布層の現像液に対する溶解性が高く、潜像33が形成された以外の部分も溶解してしまい、結果、塗布層全体が除去されてしまった。また、イミド化率が20%を超える実施例4、5の樹脂組成物では、塗布層16が現像液に溶解しなかったが、樹脂組成物中でポリイミド前駆体がゲル化、又は、析出し、塗布層自体の形成性が悪かった。

【0087】

【実施例】

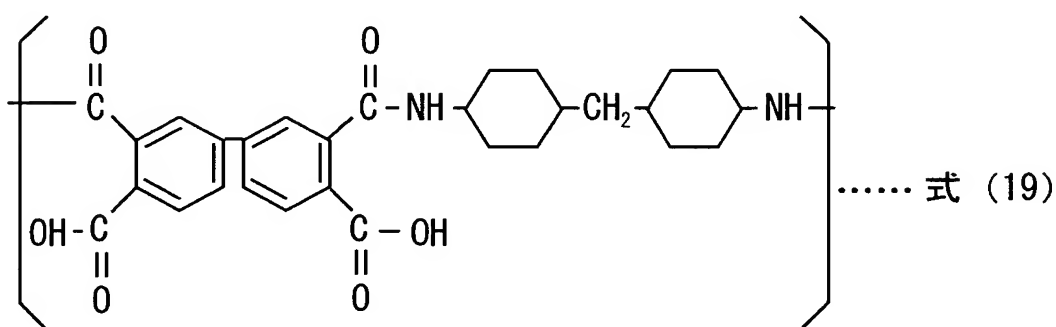
上記実施例1で用いた1, 4-ジアミノシクロヘキサンに代え、脂環式アミンとして4, 4'-メチレンビスシクロヘキシルアミンを用い、この脂環式アミンと、実施例1に用いたものと同じ芳香族酸二無水物と、溶媒とを用い、実施例1と同じ条件で樹脂溶液を作成した。

【0088】

この樹脂溶液中には上記式(1)で表される重合構造単位を有するポリイミド前駆体が形成されており、上記式(1)中のA<sup>1</sup>はビフェニルであり、A<sup>2</sup>は4, 4'-メチレンビスシクロヘキサンである。このポリイミド前駆体の重合構造単位を下記式(19)に示す。

【0089】

【化50】



【0090】

この樹脂溶液を用い、加熱温度を下記表4に示す温度に代えた以外は上記実施例1と同じ条件で5種類の試験片を作成した。

次いで、FT-IR法により、これら試料片の塗布層についてイミド環由来の

吸光度 ( $A_{1770\text{ cm}^{-1}}$ ) と、式 (1) 中  $A^2$  で示される化学構造 (4, 4'-メチレンビスシクロヘキサン) 由来の吸光度 ( $A_{2927\text{ cm}^{-1}}$ ) とをそれぞれ測定し、更に、 $A_{1770\text{ cm}^{-1}}$  の  $A_{2927\text{ cm}^{-1}}$  に対する比  $r$  を求めた。これらの結果を下記表 4 に記載する。

【0091】

【表 4】

表 4：吸光度の測定結果 (イミド化率のベースラインの確定)

加熱温度 (°C)	吸光度 ( $A_{1770\text{ cm}^{-1}}$ )	吸光度 ( $A_{2927\text{ cm}^{-1}}$ )	$r$ ( $A_{1780\text{ cm}^{-1}}/A_{2940\text{ cm}^{-1}}$ )
100	0	0.0532	0
150	0.0170	0.0539	0.316
200	0.0767	0.0428	1.79
250	0.112	0.0471	2.38
300	0.101	0.0385	2.63

【0092】

図 11 は上記試料片について求めた比  $r$  と、加熱温度 (°C) との関係を示したグラフであり、縦軸は比  $r$  を、横軸は加熱温度 (°C) をそれぞれ示している。図 11 から明らかなように、加熱温度 250°C 以上では比  $r$  の増加が少なく、加熱温度 300°C 以上ではポリイミド前駆体がほぼ完全にイミド化されていると推測される。従って、このポリイミド前駆体の場合、イミド化率 100% のときの  $A_{1770\text{ cm}^{-1}}$  ( $P I_1$ ) の  $A_{2927\text{ cm}^{-1}}$  ( $P I_2$ ) に対する比  $r$  ( $P I_1/P I_2$ ) は 2.63 である。

【0093】

これらの試験片とは別に、ポリイミド前駆体が形成された状態の樹脂溶液を、下記表 5 の加熱時間の欄に示す時間、上記実施例 1 と同じ条件で加熱した後、実施例 1 に用いたものと同じジアゾキノン化合物を実施例 1 と同じ配合比率で添加し、実施例 6 ~ 11、比較例 4 ~ 7 の樹脂組成物を作成した。

【0094】

【表 5】

表 5 : 加熱時間と吸光度、イミド化率の測定結果

	加熱 時間 (分)	吸光度 (A1770cm <sup>-1</sup> )	吸光度 (A2927cm <sup>-1</sup> )	比 (r)	イミド 化率 (%)
比較例 4	0	0	0.0532	0	0
比較例 5	1	0.00729	0.0524	0.139	5.28
比較例 6	2	0.0100	0.0539	0.186	7.08
実施例 6	3	0.0124	0.0530	0.234	8.87
実施例 7	4	0.0217	0.0512	0.423	16.1
実施例 8	5	0.0320	0.0513	0.624	23.7
実施例 9	6	0.0381	0.0568	0.670	25.5
実施例 10	7	0.0411	0.0534	0.769	29.2
実施例 11	8	0.0479	0.0513	0.935	35.5
比較例 7	10	0.0582	0.0511	1.14	43.3

\* 上記表中比 r は、A1780cm<sup>-1</sup> の欄に記載した吸光度の A2940cm<sup>-1</sup> の  
に記載した吸光度に対する比 (A1780cm<sup>-1</sup>/A2940cm<sup>-1</sup>) を示している。

## 【0095】

実施例 6～11、比較例 4～7 の樹脂組成物を用い、実施例 1 と同じ条件で塗布層 16 をそれぞれ作成し、これら塗布層 16 について FT-IR 分析を行った。

FT-IR 法より得られた各吸光度 A1770cm<sup>-1</sup> (PS<sub>1</sub>)、A2927cm<sup>-1</sup> (PS<sub>2</sub>) から、A1770cm<sup>-1</sup> の A2927cm<sup>-1</sup> に対する比 r (PS<sub>1</sub>/PS<sub>2</sub>) を求め、それらの結果を上記表 5 に記載した。更に、比 r (PS<sub>1</sub>/PS<sub>2</sub>) と、該ポリイミド前駆体が完全にイミド化した場合の比 r (PI<sub>1</sub>/PI<sub>2</sub>=2.63) とをそれぞれ上記式 (a) に代入してイミド化率をそれぞれ求めた。それらイミド化率を上記表 5 に記載した。

尚、図 12 のグラフは比 r と加熱時間との関係を示しており、図 12 の横軸は加熱時間 (分) を、縦軸は比 r をそれぞれ示している。

## 【0096】

次に、実施例 6～11、比較例 4～6 の樹脂組成物からなる塗布層 16 について、上記実施例 1 と同じ条件で透過率を測定した。図 13 はその測定結果を示すグラフであり、図 13 の縦軸は透過率 (%) を、横軸は波長 (nm) をそれぞれ

示している。また、符号  $T'_0 \sim T'_4$  はそれぞれ加熱時間が 0 分～4 分（実施例 6、7、比較例 4～6）の場合のグラフを示している。尚、360 nm 以上の波長から立ち上がる曲線は、それぞれ加熱時間 5 分、6 分、7 分、8 分の場合のグラフをそれぞれ示している。

#### 【0097】

図 13 から明らかなように加熱時間が 8 分以下（イミド化率が 36 % 未満）の場合では、露光に用いられる波長の紫外線（波長 436 nm、波長 365 nm）に対して十分な透過性を有していることが確認された。

次に、上記工程で作成した塗布層 16 を、実施例 1 と同じ条件でパターニングした後、イミド化させ、10 種類のフレキシブル配線板 10 を得た。これらのフレキシブル配線板 10 を用いて、実施例 1 と同じ条件で「パターニング性」、「残存膜厚」の各試験を行った。尚、パターニング前の塗布層 16 の膜厚をそれぞれ測定し、「パターニング性」試験で「可」の評価が得られたもののパターニング前の膜厚を下記表 6 の「初期膜厚」の欄に記載した。これらの測定結果をイミド化率と共に下記表 6 に記載する。

#### 【0098】

#### 【表 6】

表 6：イミド化率と評価試験結果  
( $A^2=4$ , 4'-メチレンビスシクロヘキサンの場合)

	加熱時間 (分)	イミド化 率 (%)	パターニ ング性	初期 膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	残存 膜厚 ( $\mu\text{m}$ )
比較例 4	0	0	不可	—	—
比較例 5	1	5.28	不可	—	—
比較例 6	2	7.08	不可	—	—
実施例 6	3	8.87	可	11	3
実施例 7	4	16.07	可	11	9
実施例 8	5	23.71	可	9	9
実施例 9	6	25.47	可	8	8
実施例 10	7	29.21	可	8	8
実施例 11	8	35.52	可	10	10
比較例 7	10	43.27	ゲル化	—	—

## 【0099】

上記表6から明らかなように、イミド化率が7.5%以上36%以下の場合には、パターンニングが可能であった。特に、イミド化率が16%以上の場合には、残存膜厚が大きく、塗布層16の現像液に対する溶解性が十分に低くなっていることが確認された。

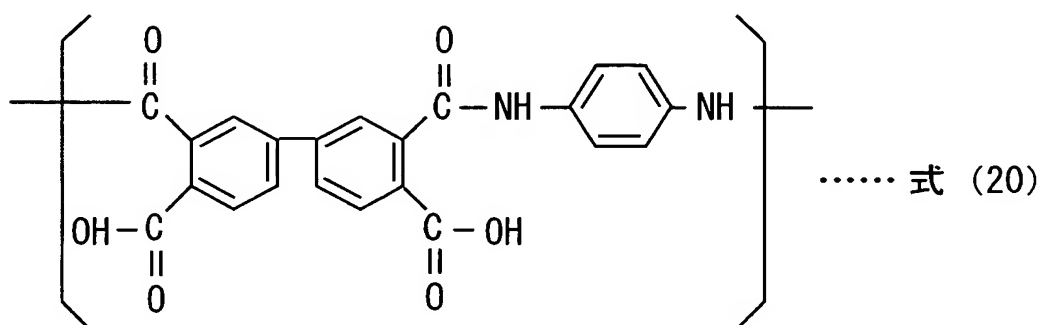
また、イミド化率が36%を超える比較例7では、樹脂組成物中でポリイミドがゲル化し、塗布層の形成性が極端に悪かった。

## 【0100】

次に、後述する比較例8～13の樹脂組成物に用いるポリイミド前駆体として、上記式(1)中の化学構造A<sup>2</sup>が芳香族化合物(ベンゼン核)である以外は、実施例1に用いたポリイミド前駆体と同じ化学構造を有するポリイミド前駆体を製造した。このポリイミド前駆体の化学構造を下記式(20)に示す

## 【0101】

## 【化51】



## 【0102】

このポリイミド前駆体を主成分とする樹脂溶液を用い、加熱温度を下記表7に示す温度に代えた以外は上記実施例1と同じ条件で7種類の試験片を作成した。

## 【0103】

【表 7】

表 7: 吸光度の測定結果 (イミド化率のベースラインの確定)

加熱温度 (°C)	吸光度 (A1774cm <sup>-1</sup> )	吸光度 (A1515cm <sup>-1</sup> )	r (A1774cm <sup>-1</sup> /A1515cm <sup>-1</sup> )
100	0	0	0
120	0.0126	0.179	0.0707
160	0.0429	0.310	0.138
200	0.116	0.296	0.391
220	0.137	0.275	0.497
240	0.149	0.265	0.564
300	0.152	0.265	0.574

## 【0104】

これらの試料片について FT-IR 分析を行い、イミド環由来の吸光度 (A 1774 cm<sup>-1</sup>) と、式 (1) 中の化学構造 A<sup>2</sup> (ベンゼン核) 由来の吸光度 (A 1515 cm<sup>-1</sup>) とをそれぞれ測定し、更に、A 1774 cm<sup>-1</sup> の A 1515 cm<sup>-1</sup> に対する比 r を求めた。これらの結果を上記表 5 に記載した。

## 【0105】

図 11 は上記試料片について求めた比 r と、加熱温度との関係を示したグラフであり、縦軸は比 r を、横軸は加熱温度 (°C) をそれぞれ示している。

図 11 から明らかなように、加熱温度 300 °C では、ポリイミド前駆体がほぼ完全にイミドされている。従って、このポリイミド前駆体のイミド化率が 100 % の場合の A 1774 cm<sup>-1</sup> の A 1515 cm<sup>-1</sup> に対する比 r (P I<sub>1</sub>/P I<sub>2</sub>) は 0.574 である。

## 【0106】

次に、上記のポリイミド前駆体主成分とする樹脂溶液を用い、実施例 1 と同じ条件で比較例 8 ~ 13 の樹脂組成物を作成した。

比較例 8 ~ 13 の樹脂組成物を用いて実施例 1 と同じ条件で塗布層を形成し、各塗布層について FT-IR 法により各吸光度 (A 1774 cm<sup>-1</sup> (P S<sub>1</sub>)、A 1515 cm<sup>-1</sup> (P S<sub>2</sub>)) をそれぞれ測定し、更に、A 1774 cm<sup>-1</sup> の A 1515 cm<sup>-1</sup> に対する比 r (P S<sub>1</sub>/P S<sub>2</sub>) を求めた。

## 【0107】

これらの比  $r$  ( $PS_1/PS_2$ ) と、該ポリイミド前駆体が完全にイミド化した場合の比  $r$  ( $PI_1/PI_2=0.574$ ) とを上記式 (a) に代入してイミド化率をそれぞれ求めた。イミド化率を各波長の吸光度と共に、下記表 8 に記載する。

## 【0108】

## 【表 8】

表 8 : 加熱時間と吸光度、イミド化率の測定結果

	加熱時間 (分)	吸光度 ( $A_{1774cm^{-1}}$ )	吸光度 ( $A_{1515cm^{-1}}$ )	比 ( $r$ )	イミド 化率 (%)
比較例 8	0	0	0	0	0
比較例 9	1	0.0137	0.289	0.0474	8.26
比較例 10	2	0.0289	0.295	0.0977	17.0
比較例 11	3	0.0414	0.292	0.142	24.7
比較例 12	4	0.0484	0.295	0.164	28.6
比較例 13	5	0.0607	0.295	0.206	35.9

\* 上記表中比  $r$  は、 $A_{1774cm^{-1}}$  の欄に記載した吸光度の  $A_{1515cm^{-1}}$  の欄に記載した吸光度に対する比 ( $A_{1774cm^{-1}}/A_{1515cm^{-1}}$ ) を示している。

## 【0109】

尚、図 14 のグラフは比  $r$  ( $PS_1/PS_2$ ) と、加熱時間 (分) との関係を示しており、図 14 の縦軸は比  $r$  を、横軸は加熱時間をそれぞれ示している。上記表 6 に記載したように、比較例 8 ~ 13 の樹脂組成物を用いた場合、塗布層中のポリイミドのイミド化率は 8 % 以上 36 % 未満であった。

## 【0110】

また、比較例 8 ~ 11 の樹脂組成物を用いた場合の塗布層について、実施例 1 と同じ条件で透過率を測定した。図 16 はその透過率の測定結果を示すグラフであり、図 16 のグラフの縦軸は透過率 (%) を、横軸は波長 (nm) をそれぞれ示している。また、図 16 の符号  $T'_{0} \sim T'_{3}$  はそれぞれ加熱時間が 0 分 ~ 3 分の場合 (比較例 8 ~ 11) の樹脂組成物を用いた場合のグラフを示している。

## 【0111】

図 1 3 から明らかなように、式 ( 1 ) 中の化学構造  $A^2$  がベンゼンであるポリイミド前駆体は、比較例 6 のように加熱処理を行わない場合であっても 3 7 8 n m 以下の波長の紫外線は殆ど透過せず、実施例 1 ～ 1 1 で用いたポリイミド前駆体に比べ、短波長側の透過率が著しく低いことが確認された。

#### 【 0 1 1 2 】

次に、比較例 8 ～ 1 3 の樹脂組成物を用いて実施例 1 と同じ条件で 6 種類のフレキシブル配線板を得た。これらのフレキシブル配線板を用いて実施例 1 と同じ条件で「パターンニング性」、「残存膜厚」の各試験を行った。それらの試験結果を加熱時間、イミド化率と共に、下記表 9 に記載した。

#### 【 0 1 1 3 】

【表 9】

表 9 : イミド化率と評価試験結果 (  $A^2$  = ベンゼンの場合 )

	加熱時間 (分)	イミド化 率 (%)	パターニ ング性	残存 膜厚 ( $\mu$ m)
比較例 8	0	0	不可	—
比較例 9	1	8. 26	不可	—
比較例 1 0	2	17. 02	不可	—
比較例 1 1	3	24. 68	可	1
比較例 1 2	4	28. 62	ゲル化	—
比較例 1 3	5	35. 87	析出	—

#### 【 0 1 1 4 】

上記表 9 から明らかなように、イミド化率が 2 0 % 以下である比較例 8 ～ 1 0 はパターンニング性が不可であり、イミド化率に係わらず実施例 1 ～ 1 1 に比べてパターンニング性に劣ることが確認された。比較例 6 ～ 1 1 に用いたポリイミド前駆体は、実施例 1 ～ 1 1 に用いたポリイミド前駆体に比べて透過率が低いため、紫外線が塗布層に透過されず、感光剤の反応が十分に起こらなかったためと推測される。

#### 【 0 1 1 5 】

また、イミド化率が 2 4 . 6 8 % であった比較例 8 の樹脂組成物を用いた場合



には塗布層がパターンニングされたが、上記比較例 8 ～ 10 の場合と同様の理由で、初期膜厚 8  $\mu\text{m}$  に対する残存膜厚が 1  $\mu\text{m}$  しかなかった。

また、イミド化率が 28% 以上である比較例 12、13 は、樹脂組成物中でポリイミド前駆体がゲル化又は析出し、塗布層を成膜することができなかった。

#### 【0116】

以上はポリイミド前駆体の重合単位中の化学構造  $A^2$  がシクロヘキサンである場合について説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。式 (1) 中の  $A^2$  は脂環式化合物であれば種々のものを用いることができる。また、この場合の脂環式化合物は環状ケトンや環状アルコールなどの誘導体も含まれる。

#### 【0117】

また、式 (1) 中の  $A^1$  で示される化学構造もビフェニルに限定されるものではなく、化学構造  $A^1$  がフェニル化合物やナフタレン及びナフタレンの誘導体等など種々の芳香族化合物からなる場合も本発明に含まれる。

#### 【0118】

以上は感光剤として、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン  $\alpha$ -ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルを用いる場合について説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、上記式 (5) や式 (12) に示されるものであれば、種々のものを用いることができる。

#### 【0119】

以上は塩を溶解させるために樹脂溶液を加熱する工程と、ポリイミド前駆体をイミド化するために樹脂溶液を加熱する工程とをそれぞれ別に行う場合について説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、塩が形成された状態の樹脂溶液を 160℃ 以上 250℃ 以下に加熱して、塩を溶解する工程と、イミド化の工程とを同じ加熱工程で行っても良い。また、以上は塩を形成させた後、イミド化の工程を行う場合について説明したが、本発明では必ずしも塩を形成する必要がない。

#### 【0120】

以上は、本発明の樹脂組成物を用いてフレキシブル配線板 10 の塗布層 16 を形成する場合について説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、銅

張積層板等種々のものの樹脂膜を形成する場合に用いることができる。

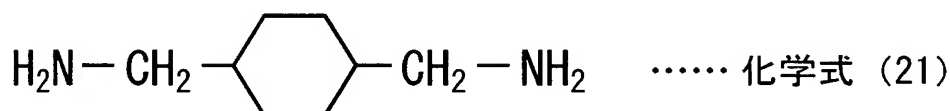
また、上記図 2 (d) ~ (f) の工程で塗布層 16 を露光、現像した後、加熱する前に、水、アルコール、アセトン等を用いて塗布層 16 を洗浄し、塗布層 16 から現像液を除去することもできる。

#### 【0121】

以上は、脂環式ジアミンとして 4, 4'-メチレンビスシクロヘキシルアミン、1, 4-ジアミノシクロヘキサンを用いる場合について説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、例えば、下記化学式 (21) に示す 1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、下記化学式 (22) に示す 1, 4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン、または、下記化学式 (23) に示す 3, 9-ビス(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサピロ[5, 5]ウンデカン等、種々の脂環式ジアミンを用いることができる。

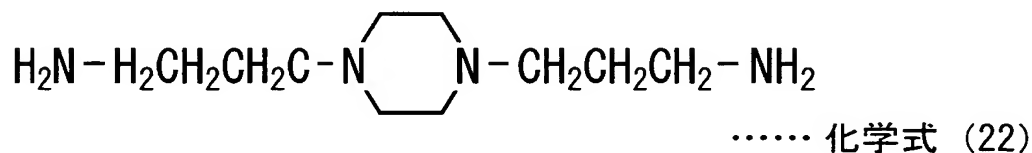
#### 【0122】

#### 【化 5 2】



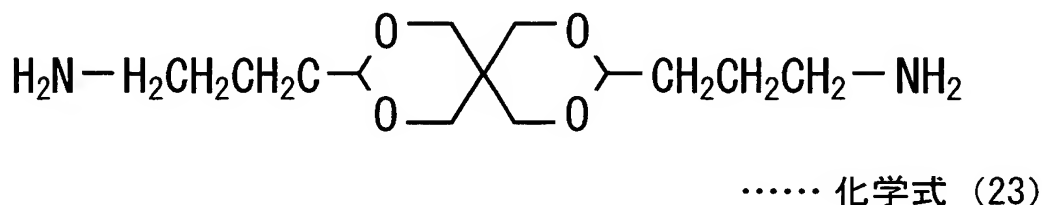
#### 【0123】

#### 【化 5 3】



#### 【0124】

#### 【化 5 4】



**【発明の効果】**

本発明によれば、感光性樹脂組成物を用いて、精密にパターンニングされた樹脂膜を形成することができる。

**【図面の簡単な説明】**

【図 1】(a)～(c)：本発明の樹脂組成物を用いて樹脂膜を形成する工程の前半を説明するための図

【図 2】(d)～(f)：本発明の樹脂組成物を用いて樹脂膜を形成する工程の後半を説明するための図

【図 3】第一例の樹脂溶液を 1 0 0℃で加熱した場合の F T - I R スペクトル図

【図 4】第一例の樹脂溶液を 3 0 0℃で加熱した場合の F T - I R スペクトル図

【図 5】第一例の樹脂溶液を 3 分間加熱した場合の F T - I R スペクトル図

【図 6】第一例の樹脂溶液を 4 分間加熱した場合の F T - I R スペクトル図

【図 7】第一例の樹脂溶液を 5 分間加熱した場合の F T - I R スペクトル図

【図 8】 $A_{1780\text{ cm}^{-1}}$ の $A_{2940\text{ cm}^{-1}}$ に対する比と加熱温度との関係を示すグラフ

【図 9】 $A_{1780\text{ cm}^{-1}}$ の $A_{2940\text{ cm}^{-1}}$ に対する比と加熱時間との関係を示すグラフ

【図 1 0】第一例の樹脂溶液を用いた樹脂組成物からなる塗布層の透過率と波長との関係を示すグラフ

【図 1 1】 $A_{1770\text{ cm}^{-1}}$ の $A_{2927\text{ cm}^{-1}}$ に対する比と加熱温度との関係を示すグラフ

【図 1 2】 $A_{1770\text{ cm}^{-1}}$ の $A_{2927\text{ cm}^{-1}}$ に対する比と加熱時間との関係を示すグラフ

【図 1 3】第二例の樹脂溶液を用いた樹脂組成物からなる塗布層の透過率と波長との関係を示すグラフ

【図 1 4】 $A_{1774\text{ cm}^{-1}}$ の $A_{1515\text{ cm}^{-1}}$ に対する比と加熱温度との関係を示すグラフ

【図 1 5】  $A_{1774\text{ cm}^{-1}}$  の  $A_{1515\text{ cm}^{-1}}$  に対する比と加熱時間との関係を示すグラフ

【図 1 6】 従来技術の樹脂組成物からなる塗布層の透過率と波長との関係を示すグラフ

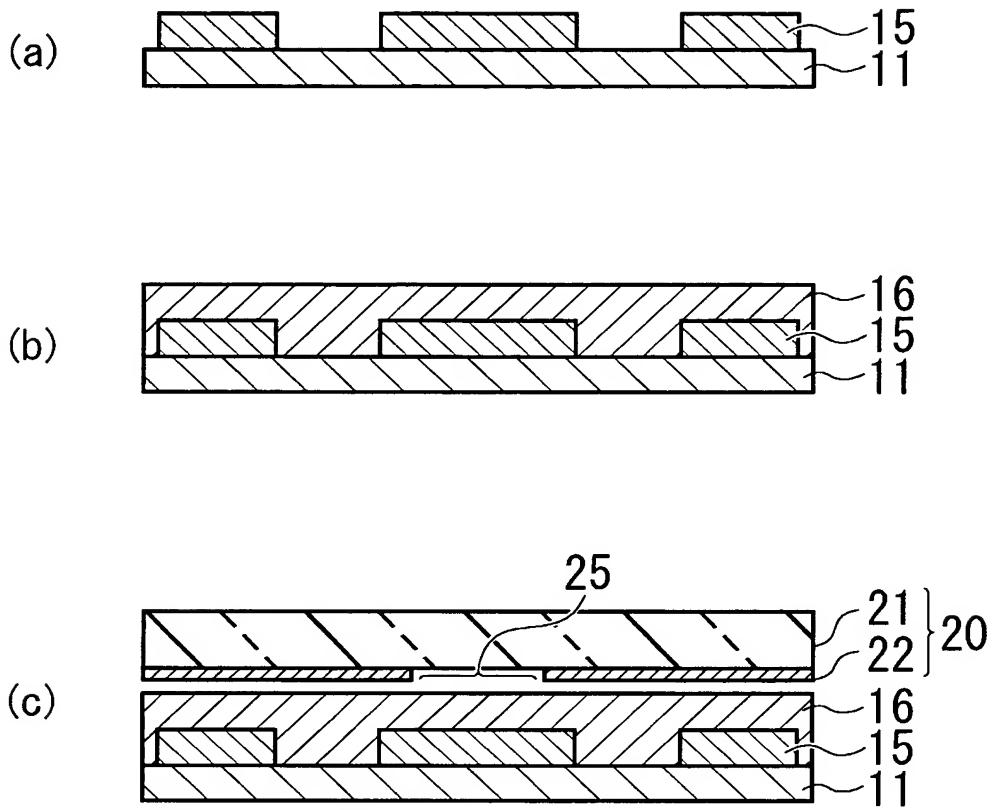
【符号の説明】

1 6 ……樹脂膜（塗布層）

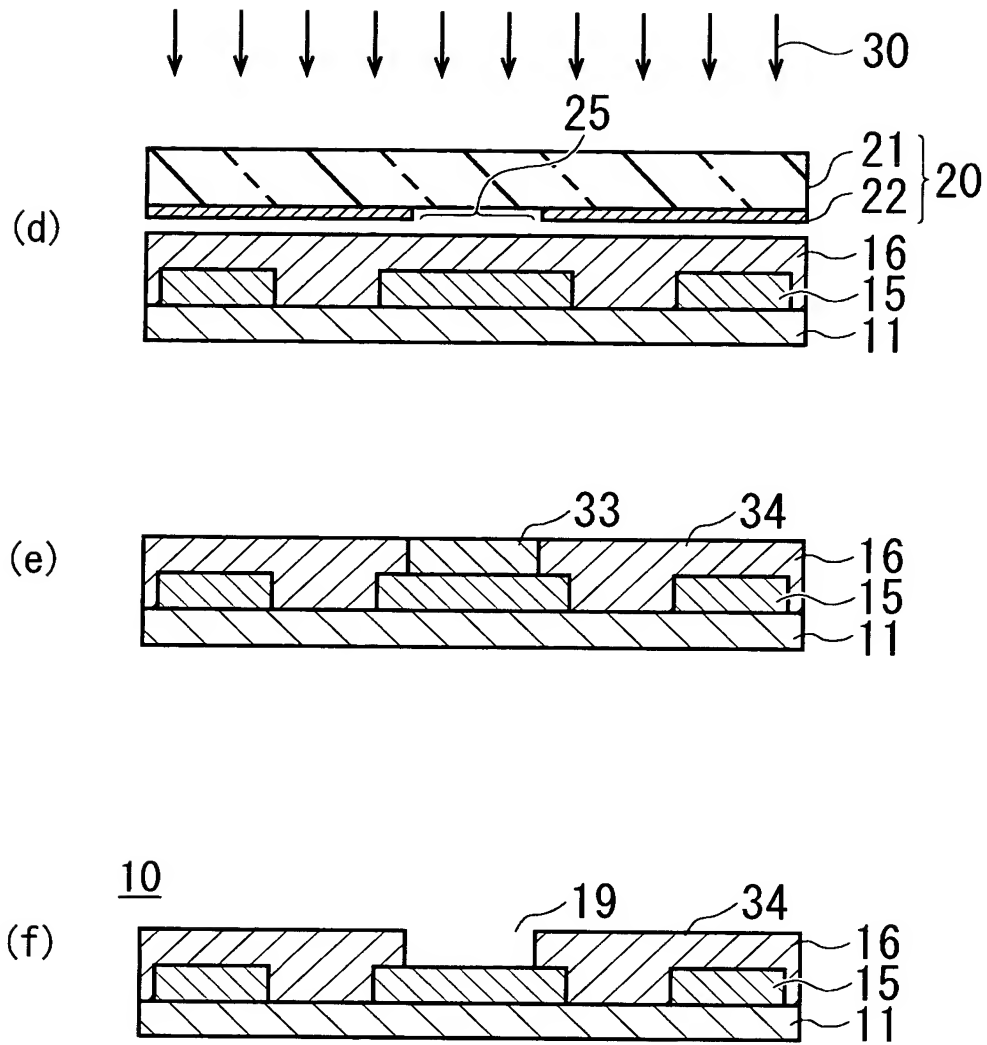
3 4 ……潜像

【書類名】 図面

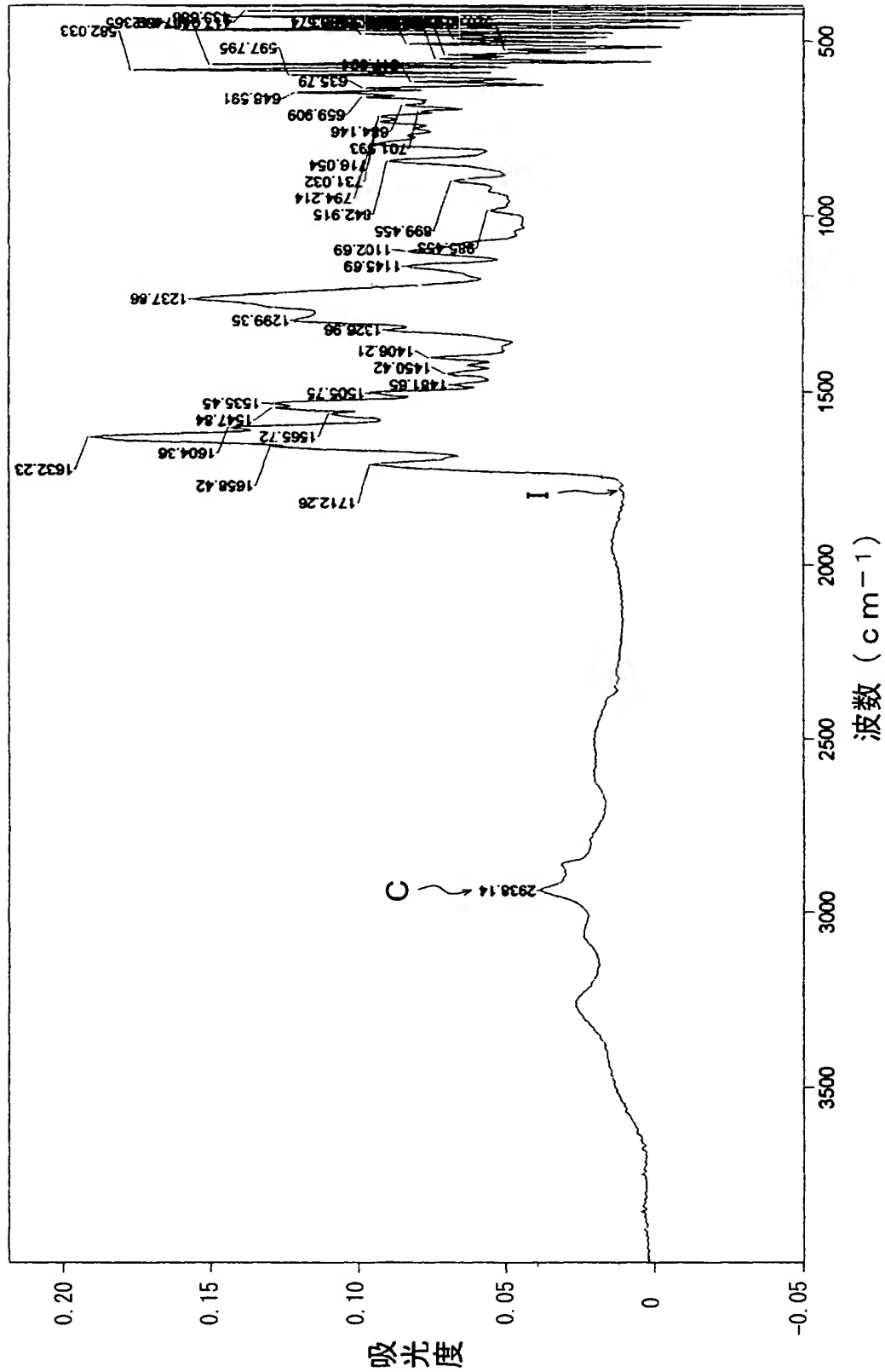
【図 1】



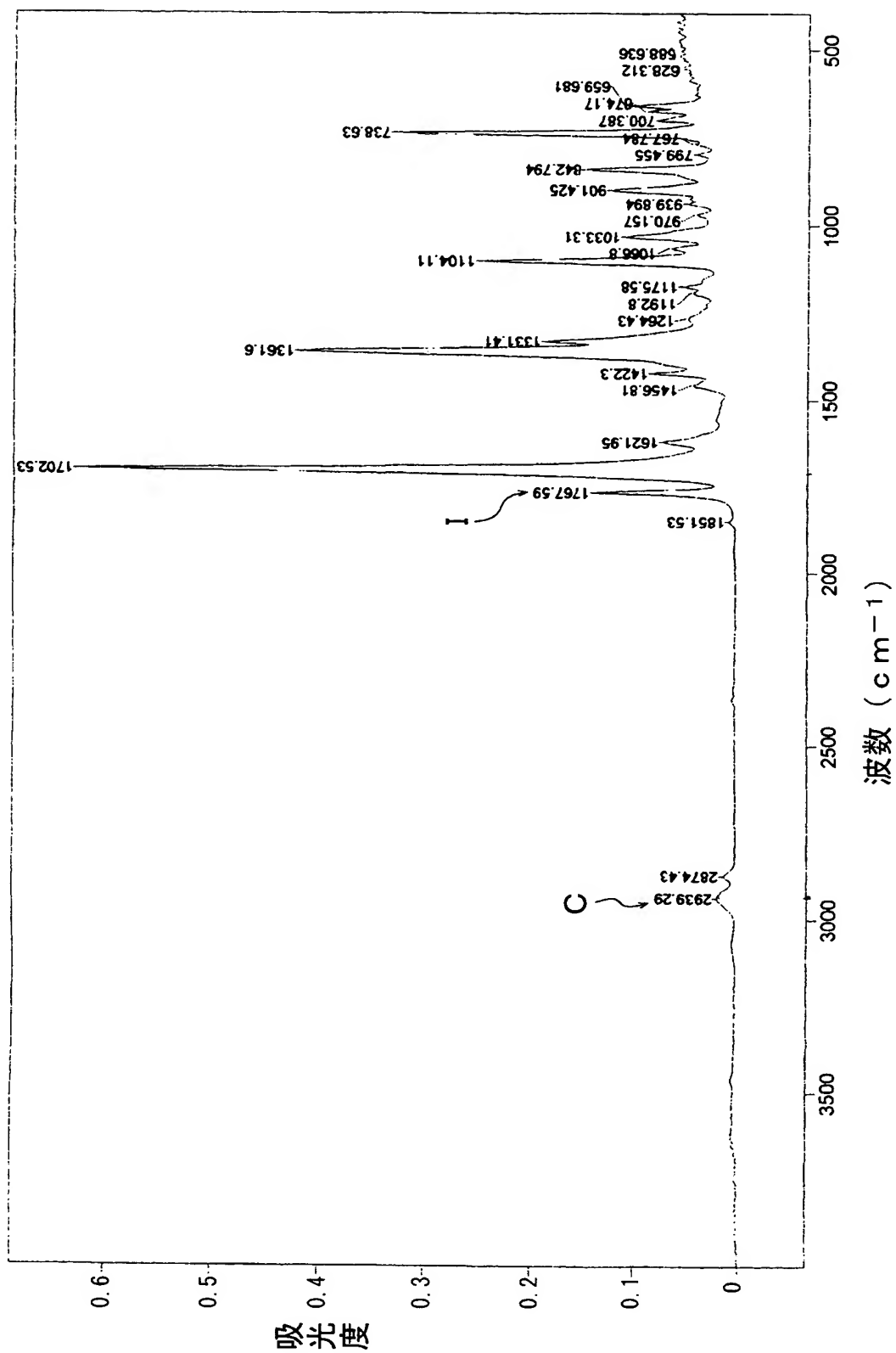
【図 2】



【図 3】

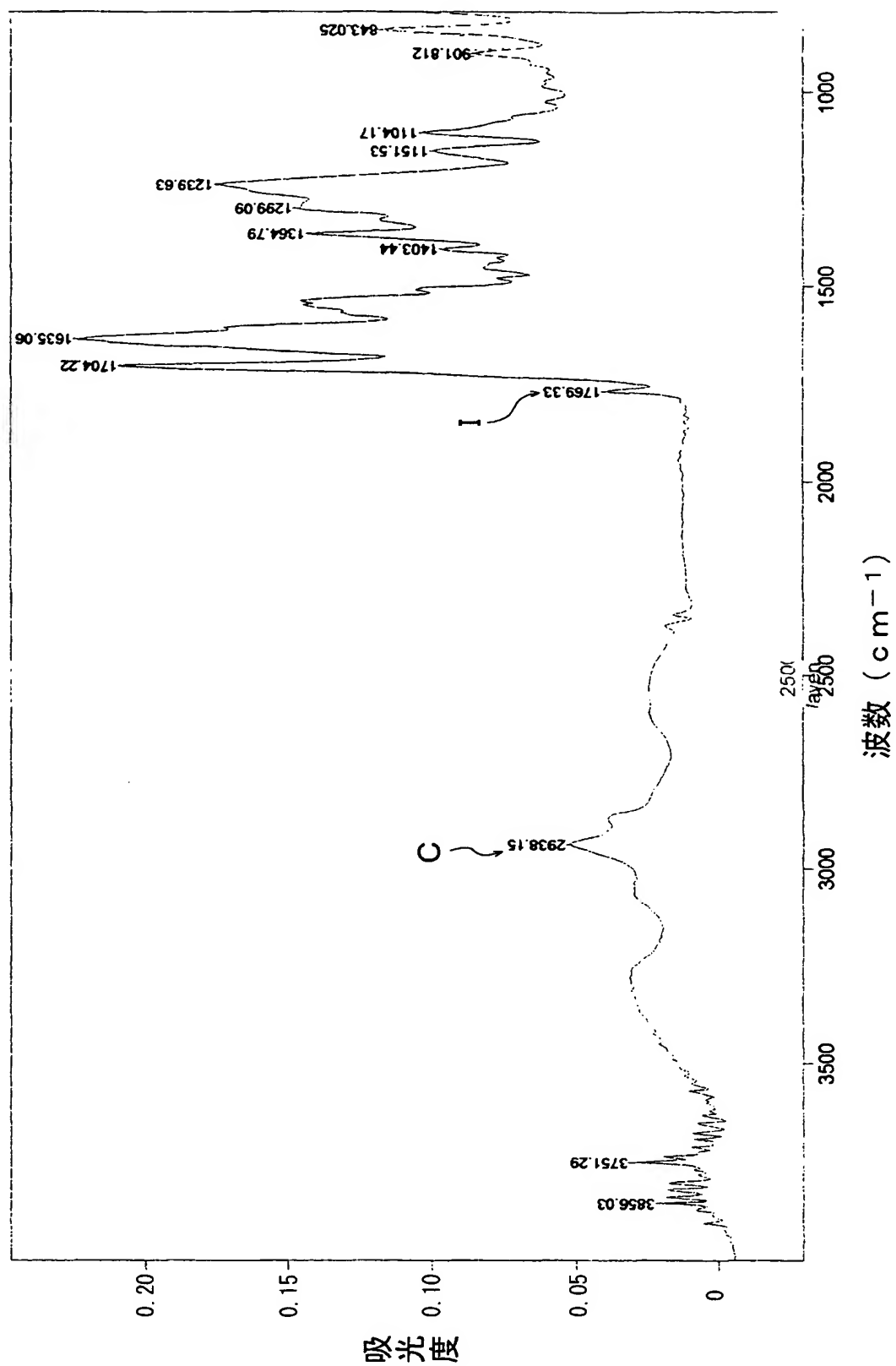


【図 4】

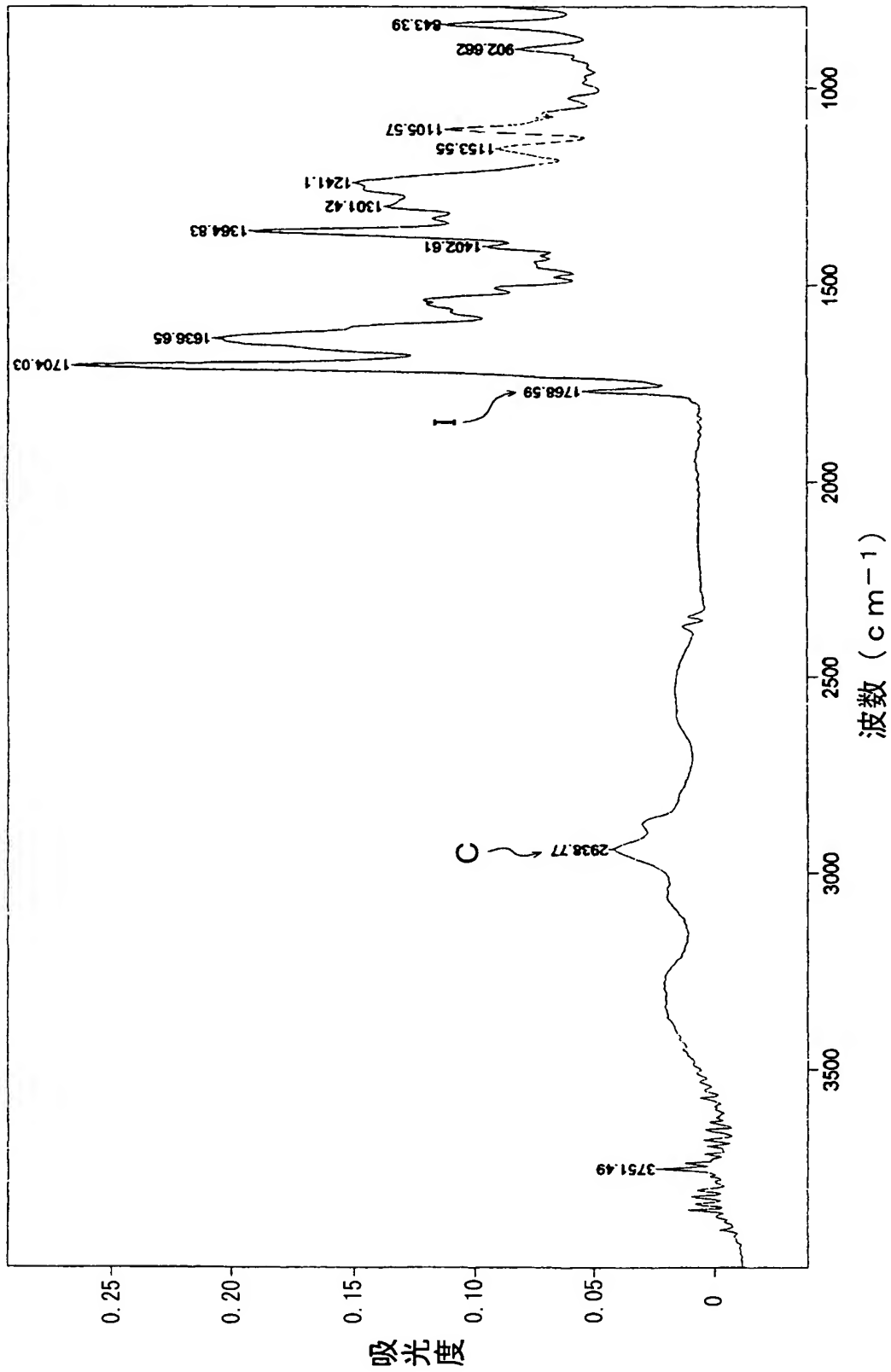




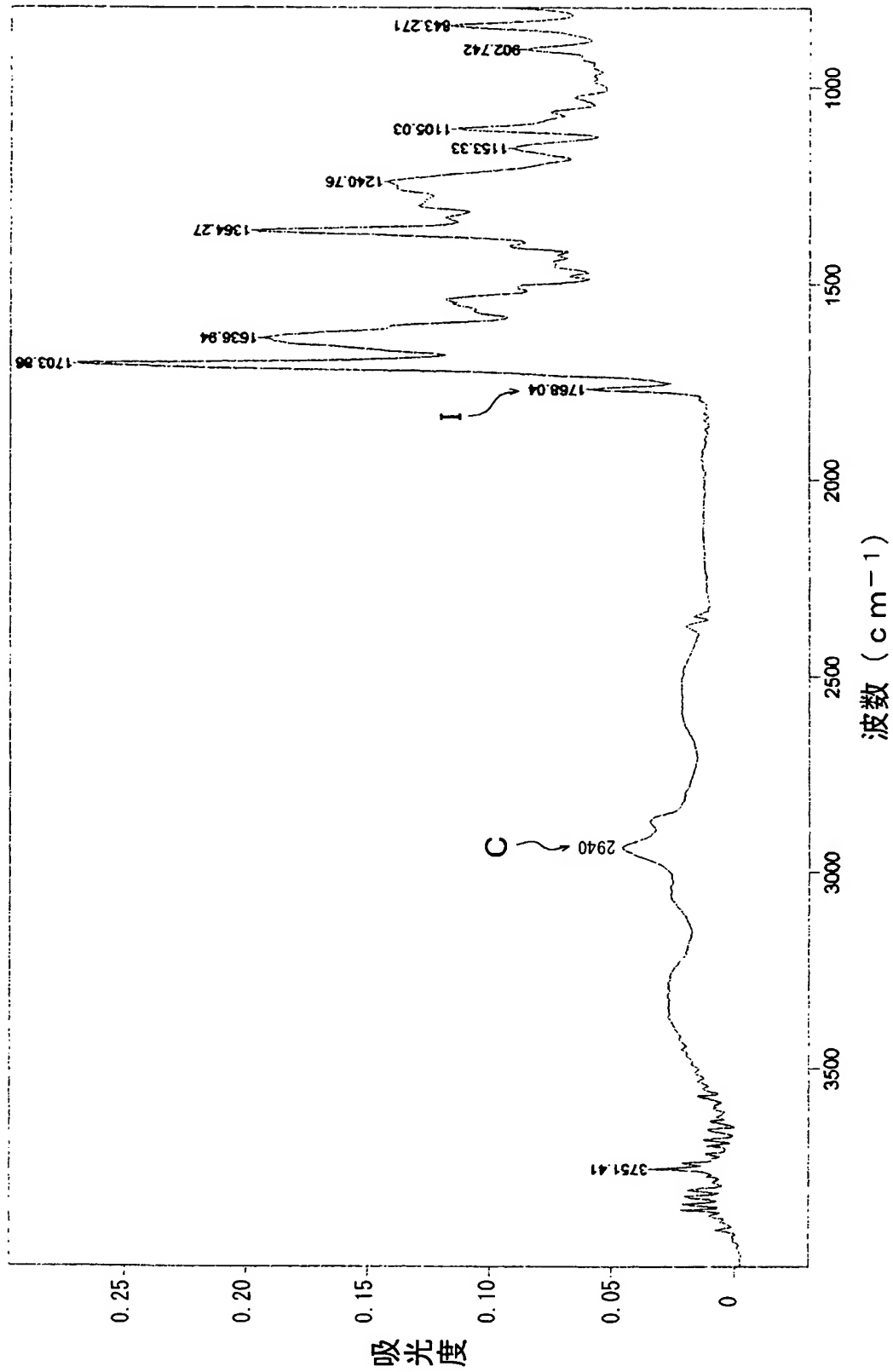
【図 5】



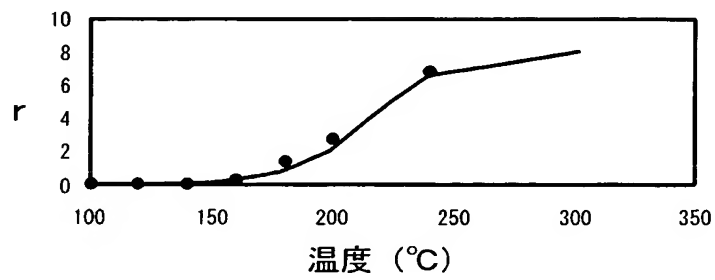
【図 6】



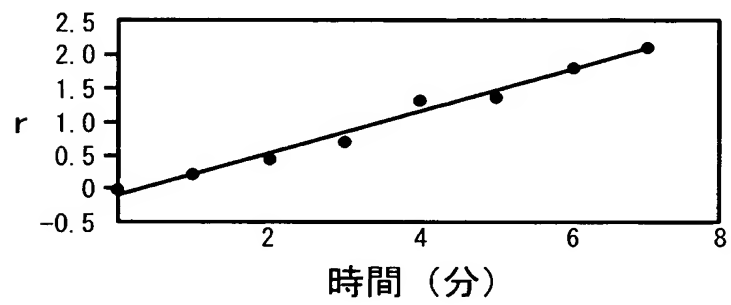
【図 7】



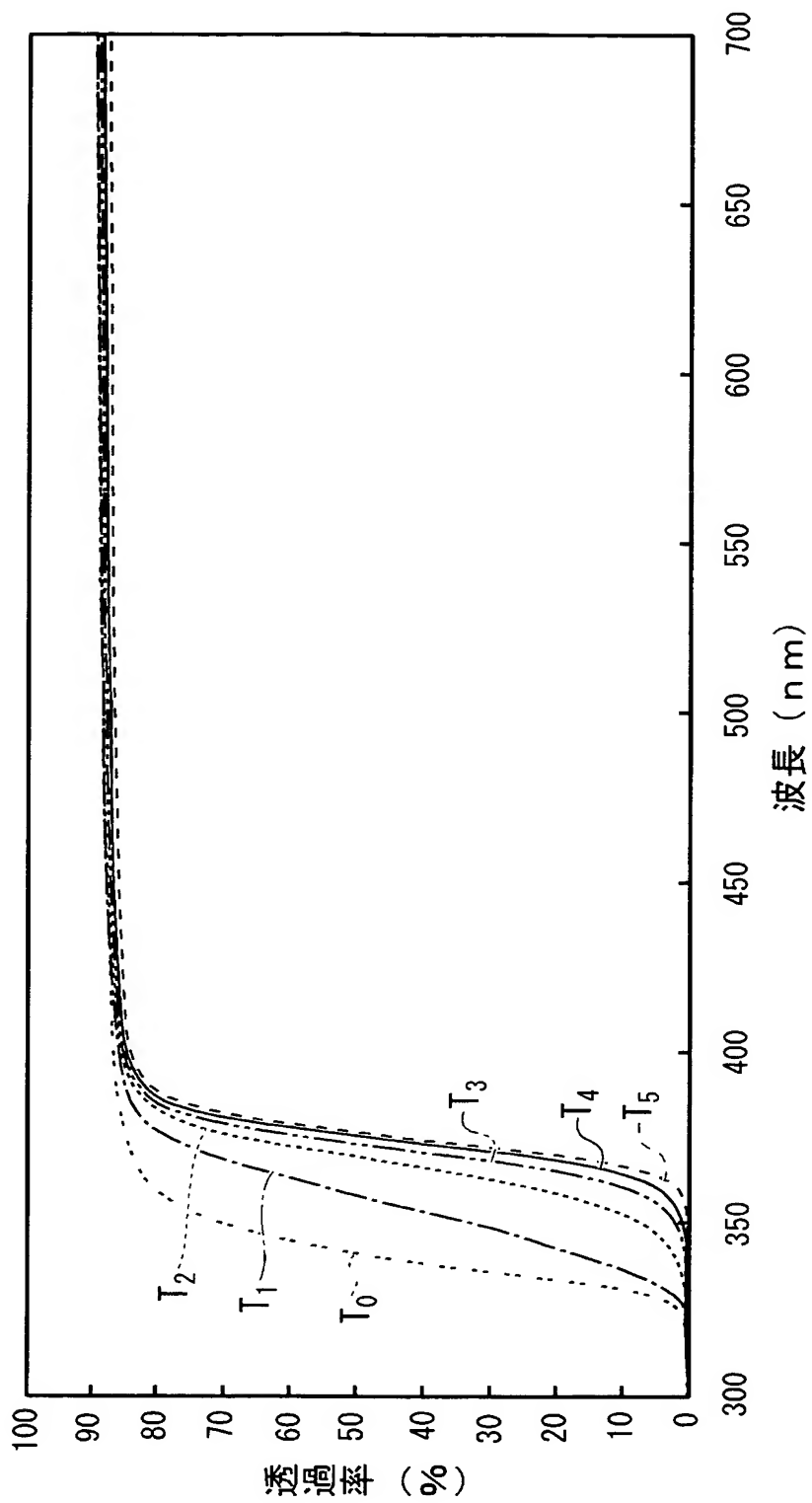
【図 8】



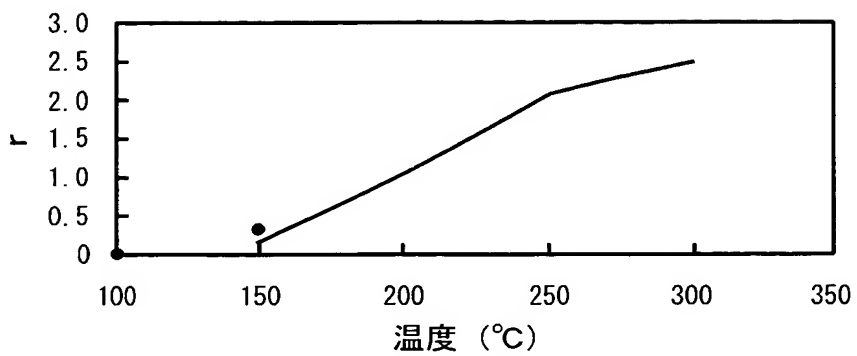
【図 9】



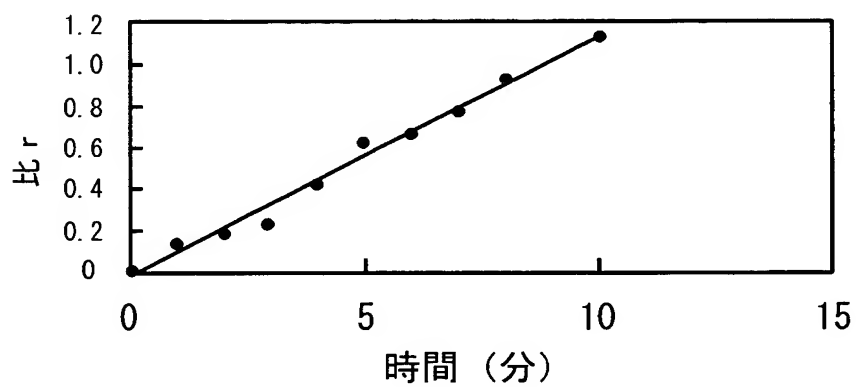
【図10】



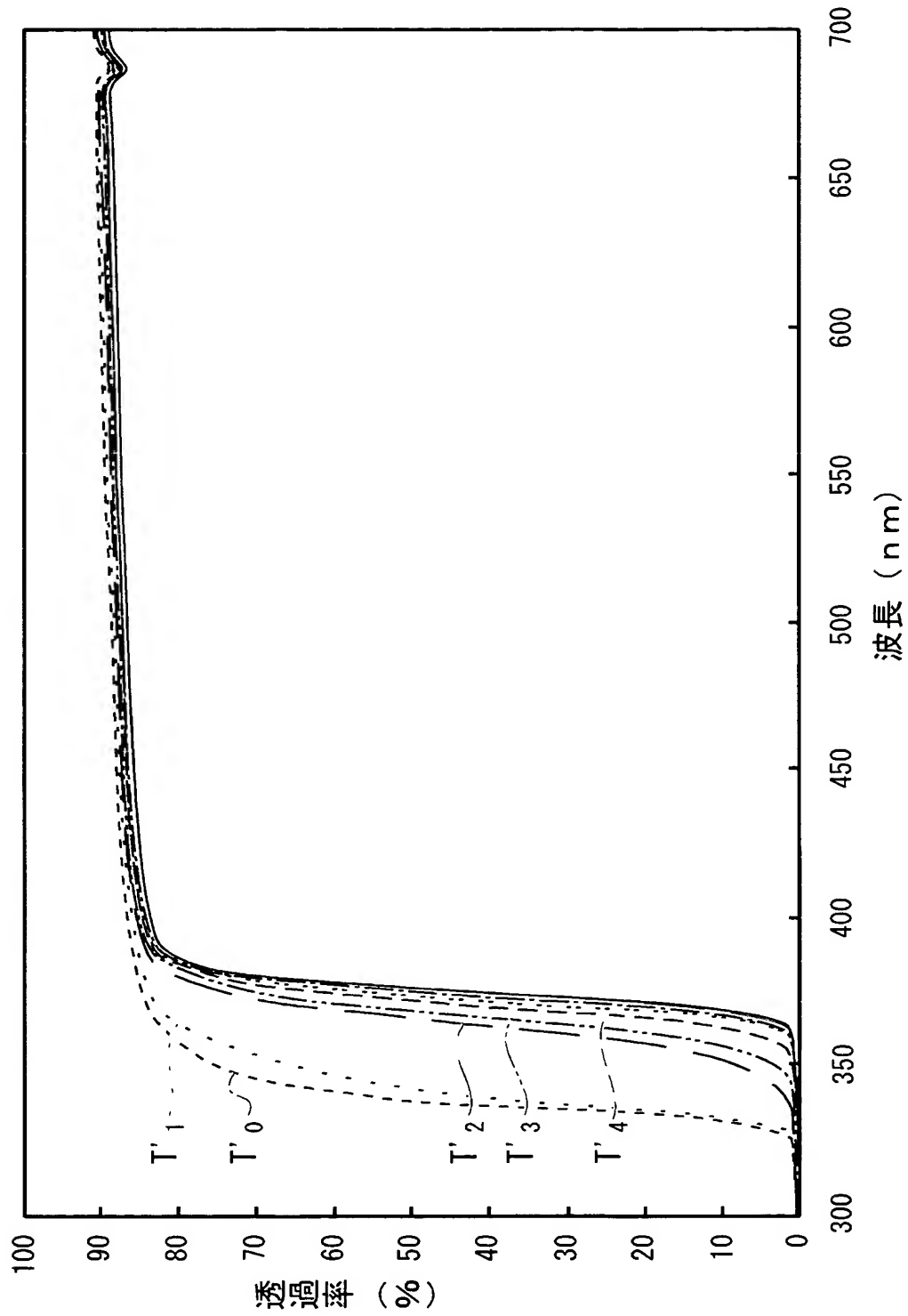
【図 1 1】



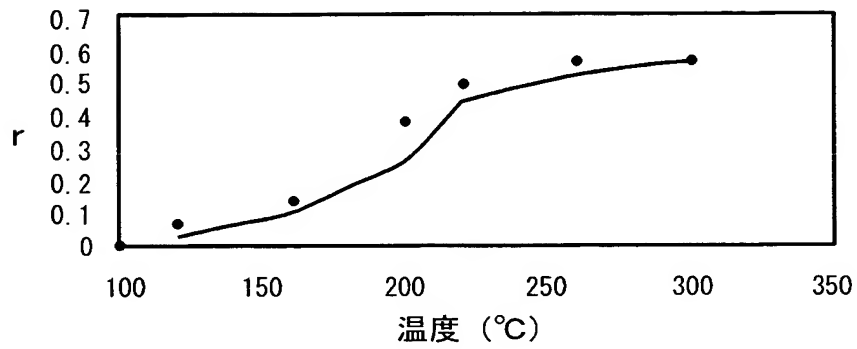
【図 1 2】



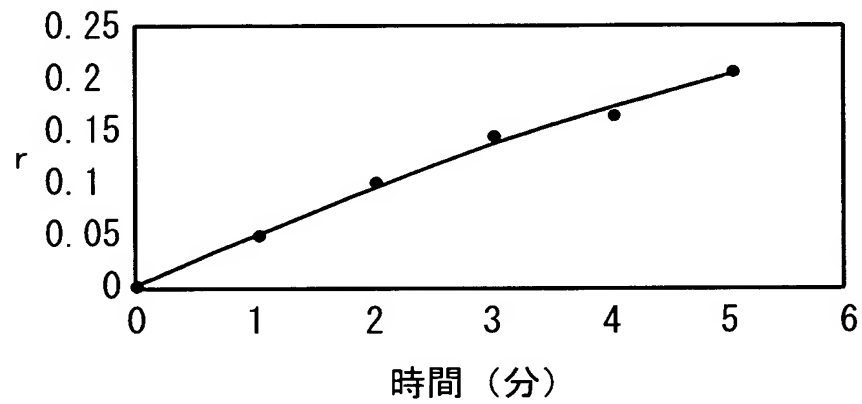
【図 13】



【図 1 4】

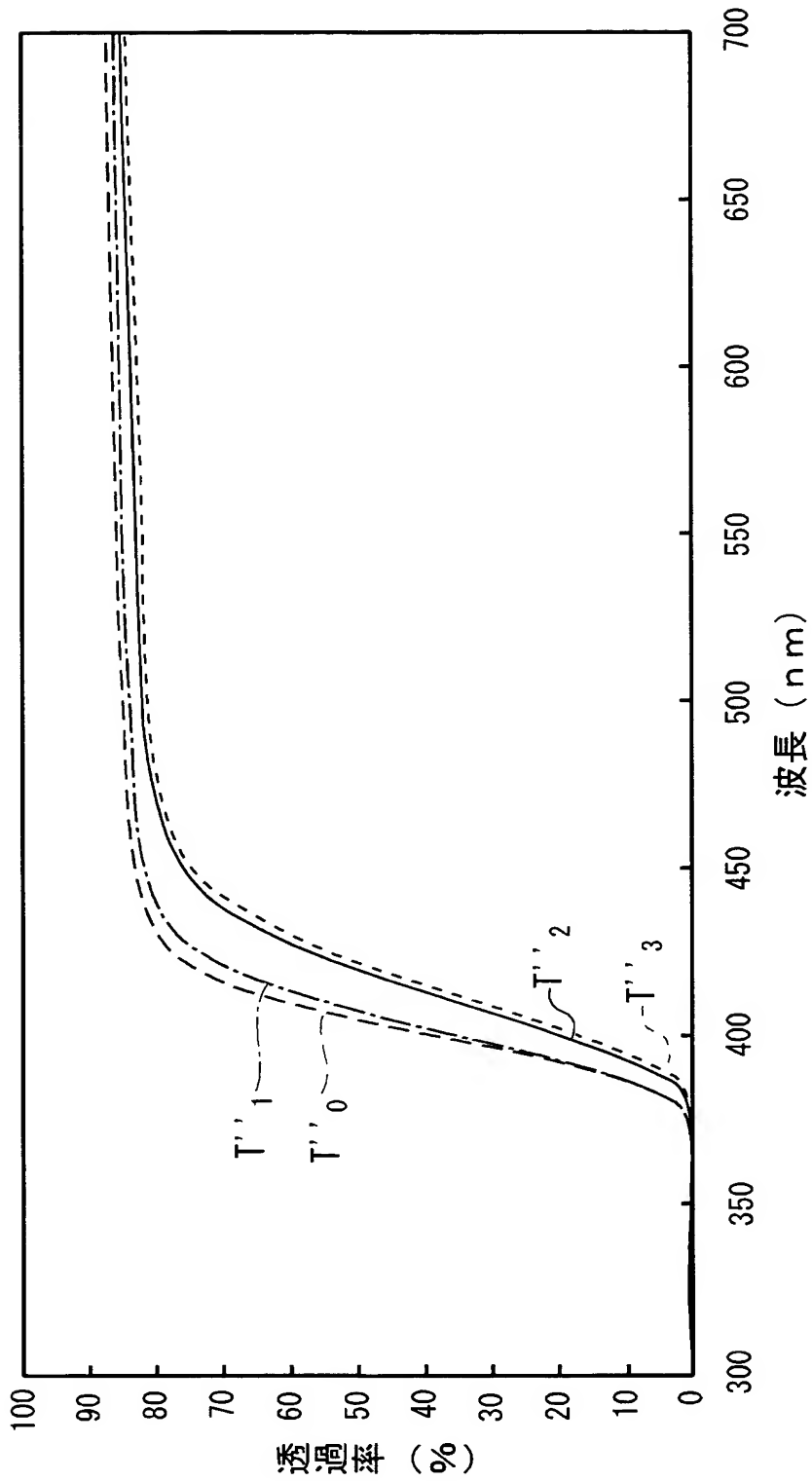


【図 1 5】





【図 16】



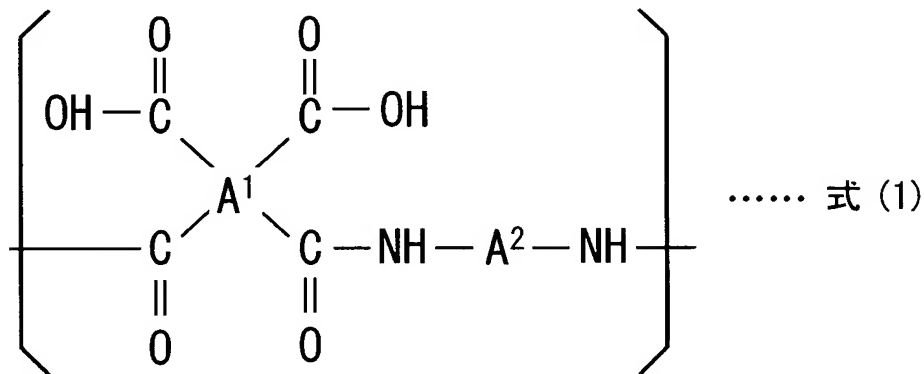
【書類名】 要約書

## 【要 約】

【課題】感光性の樹脂組成物を用いて精密にパターニングされた樹脂膜を得る。

【解決手段】本発明の樹脂組成物に含まれるポリイミド前駆体は、下記式（１）に示される重合構造単位を有しており、式（１）中の化学構造  $A^2$  は脂環式化合物有し、ベンゼン環など芳香族化合物を有しないため、広い波長領域で透光性に優れている。また、該ポリイミド前駆体は 7.5 % 以上 36 % 以下イミド化されているので、現像液に対する溶解性が低く、未露光部分が現像液に溶解しない。従って、本発明の樹脂組成物を用いれば、精密なパターンを有する樹脂膜を露光、現像によって形成することができる。

【化 5 5】



【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 1 - 1 2 5 5 8 5
受付番号	5 0 1 0 0 5 9 8 3 5 1
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 3 年 4 月 2 5 日

&lt; 認定情報・付加情報 &gt;

【提出日】 平成13年 4月24日

次頁無

特願 2 0 0 1 - 1 2 5 5 8 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 1 0 8 4 1 0 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 7 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都中央区日本橋室町 1 丁目 6 番 3 号  
氏 名 ソニーケミカル株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 2 年 6 月 1 3 日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都品川区大崎一丁目 1 1 番 2 号 ゲートシティ大崎イース  
トタワー 8 階  
氏 名 ソニーケミカル株式会社